

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Hospodaření s přírodními zdroji



Zdeňka Tomášová

Stabilita sorbentu na bázi amorfního oxidu Mn v závislosti na pH
Stability of amorphous Mn oxide-based sorbent as a function of pH

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Vojtěch Ettler, Ph.D.

Praha, 2013

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 25. 07. 2013

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla srdečně poděkovat nejprve vedoucímu bakalářské práce, Doc. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D. za odborné vedení, velkou pomoc při vypracovávání, trpělivost při opravách a za ochotu věnovat této práci tolik času.

Dále bych chtěla poděkovat Mgr. Martině Vítkové, Ph.D. za obětavou pomoc v průběhu experimentu a všem, kteří se podíleli na analýze vzorků.

Velký dík patří i mé rodině a přátelům za podporu během studia.

ABSTRAKT

Vlivem činnosti člověka dochází ke kontaminaci půd toxickými kovy a polokovy, které představují riziko pro člověka a složky životního prostředí. Jednou z dekontaminačních technik je chemická stabilizace, např. za pomoci oxidů Fe, Al a Mn. Oxidy Mn vykazují řadu vlastností, díky nimž mohou být dobrými sorbenty toxických kovů, jako jsou například nízký bod nulového náboje, struktura umožňující snadnou sorpci iontů a velký specifický povrch. Cílem této práce je výzkum stability syntetického amorfního oxidu manganu (AOM) v závislosti na pH pomocí pH-statického loužícího testu. Výsledky ukazují, že při loužícím testu byl do roztoku významně uvolňován Mn, s rostoucím pH klesala koncentrace Mn v roztoku, při pH 3 byla naměřena koncentrace 34 100 mg/l, při pH 8 pak pouze 90 mg/l. Byla pozorována zřetelná závislost úbytku hmotnosti pevné fáze na pH, při pH 3 došlo k hmotnostnímu úbytku 98,4 %, při pH 8 byla hmotnostní ztráta 11,2 %. Na povrchu AOM byly pomocí skenovací elektronové mikroskopie pozorovány novotvořené krystaly rodochrozitu (MnCO_3), který kontroloval mobilitu Mn při $\text{pH} > 5$. Výsledky ukazují, že použití AOM pro dekontaminaci půd kontaminovaných kovy a polokovy by mohlo být vhodné řešení pro půdy s neutrálním či vyšším pH, naopak pro kyselé půdy se jeví aplikace AOM jako nevhodná.

SUMMARY

Soil systems contaminated by toxic metals and metalloids from anthropogenic sources present hazard for human health and other environmental compartments. Chemical stabilization using the Fe, Al and Mn oxides is one of the potential decontamination techniques. Manganese oxides exhibit a number of properties for being efficient sorbents of toxic metals, such as low point of zero charge, structure that allows ion acceptance and large specific surface. The focus of this thesis is to determine the stability of novel synthetic amorphous manganese oxide (AMO) as a function of pH using the pH-static leaching test. Manganese was released into the solution, with decreasing concentration in leachate as a function of pH: Mn concentration at pH 3 was 34 100 mg/L and at pH 8 only 90 mg/L. The data show that the solid phase mass loss is clearly dependent on the pH value, with the mass loss of 98,4 % and 11,2 % at pH 3 and 8, respectively. On the AMO surfaces, the newly formed crystals of rodochrosite (MnCO_3) were observed; they partly control the Mn release at $\text{pH} > 5$. Based on the observed pH-dependent stability, it appears that the use of AMO as a sorbent of toxic metals could be a suitable method for neutral or alkaline soils, while its application for acidic soils seems to be unsuitable.

OBSAH

1 Úvod.....	1
2 Minerály na bázi oxyhydroxidů železa.....	2
3 Minerály na bázi oxyhydroxidů manganu.....	3
3.1 Oxidy s tunelovou strukturou.....	4
3.2 Oxidy s vrstevnatou strukturou.....	6
3.3 Nižší oxidy.....	6
4 Funkce manganových oxidů v půdě a jejich vlastnosti.....	7
4.1 Sorpční a oxidační schopnosti.....	7
4.1.1 Sorpce olova.....	8
4.1.2 Sorpce kadmia.....	10
4.1.3 Sorpce a oxidace arzenu.....	11
4.1.4 Sorpce a oxidace chromu.....	14
4.1.5 Sorpce a oxidace antimonu.....	15
4.1.6 Oxidace síry.....	16
5 Materiál a metodika.....	17
5.1 Materiál.....	17
5.2 Metodika.....	17
5.2.1 Zjištění kyselá a bazické neutralizační kapacity.....	17
5.2.2 pH-statický test.....	17
5.2.3 Analýza kapalná a pevná fáze.....	18
6 Výsledky.....	19
6.1 Kyselá a bazická neutralizační kapacita.....	19
6.2 Koncentrace prvků ve výluhu.....	19
6.3 Výsledky analýzy pevné fáze.....	21
6.3.1 Úbytek hmotnosti.....	21
6.3.2 Výsledky RTG analýzy a SEM.....	22
7 Diskuze.....	24
8 Závěr.....	25
9 Použitá literatura.....	26

PŘEHLED OBRÁZKŮ

Obr. 1: Znázornění krystalové struktury pyroluzitu, ramsdellitu, hollanditu, romanéchitu a todorokitu	5
Obr. 2: Izotermy sorpce kovů na různé syntetizované oxidy Mn při teplotě 25°C a pH 4,5	8
Obr. 3: Porovnání účinnosti sorbentů pro sorpci Pb	9
Obr. 4: Fotografie ze skenovacího elektronového mikroskopu β -MnO ₂ před a po sorpci Cd ²⁺ v přítomnosti 0,001 M fosfátu	11
Obr. 5: Kinetika odstranění a změny v koncentraci As specií v roztoku v čase	13
Obr. 6: a) Oxidace Cr ³⁺ oxidy manganu za teploty 25°C a pH 4,5; b) Vztah mezi množstvím Mn ²⁺ v roztoku a Cr ³⁺ oxidovaného oxidy manganu	15
Obr. 7: Koncentrace specií Sb v roztoku během reakce 38,7 μ M roztoku Sb ³⁺ se syntetickým manganitem	16
Obr. 8: Graf kyselá a bazická neutralizační kapacity	19
Obr. 9: Závislost koncentrace iontů v roztoku na pH	20
Obr. 10: Výsledky rentgenové difrakce původního AOM a stejné fáze po pH-statickém loužícím testu	22
Obr. 11: SEM fotografie AOM ve zpětně odražených elektronech po loužícím testu	23

PŘEHLED TABULEK

Tab. 1: Přehled minerálů na bázi oxyhydroxidů manganu	4
Tab. 2: Maximální absorpční kapacita pro As různých sorbentů	13
Tab. 3: Porovnání sorpční kapacity manganitu s ostatními sorbenty.	16
Tab. 4: Průměrné (n=2) koncentrace prvků v roztoku	21
Tab. 5: Úbytek hmotnosti (v %) v závislosti na pH	21

1 ÚVOD

Vlivem lidské činnosti dochází ke kontaminaci půd toxickými kovy a polokovy. Tyto půdy se nacházejí zejména v okolí průmyslových závodů, v místech těžby nebo v blízkosti skládek. Rizikové prvky z těchto půd pak migrují dále do životního prostředí, dostávají se do podzemní vody a vstupují do rostlin. V případě zvýšené biodostupnosti těchto prvků se může jednat o riziko pro všechny organismy v ekosystému, včetně člověka.

Kontaminace půd je řešena dvěma možnými způsoby, tzv. dekontaminačními metodami *ex situ* nebo *in situ*. V případě řešení *ex situ* se kontaminovaná půda vytěží a poté skládkuje nebo dále zpracovává. Metody *in situ* řeší kontaminaci přímo na místě, bez vytěžení zeminy. Pro remediaci *in situ* můžeme použít buď biologické postupy, jako jsou bioventing, podporovaná bioremediace, fytořemediace a rhizoremediace nebo fyzikální a chemické postupy. Mezi tyto postupy patří také např. elektrokinetická dekontaminace, narušování struktury, štěpení, vymývání půdy, venting, chemická stabilizace, metody tepelného ošetření, zakrytí, uzavření a enkapsulace a vitifikace (Matějů, 2006).

Tato bakalářská práce se věnuje jedné z remediačních metod *in situ*, tzv. chemické stabilizaci, a to za pomoci oxidů manganu. Chemická stabilizace je prováděna pomocí látek, které na sebe vážou kontaminanty, znemožní tak šíření kontaminantů do životního prostředí a učiní kontaminanty nedostupné pro organismy. Těmito látkami mohou být např. oxidy železa, hliníku nebo manganu. Chování oxidů manganu s ohledem na jejich možné využití pro chemickou stabilizaci půd se zatím nevěnovalo příliš mnoho studií. Cílem této bakalářské práce je proto provést literární rešerši doposud publikovaných prací o chemické stabilizaci půd pomocí oxidů manganu a pomocí laboratorního pH-statického loužicího testu poté zjistit, v návaznosti na diplomovou práci Vladislava Knytla (2013), stabilitu syntetizovaného amorfního manganového oxidu (AOM) v závislosti na pH.

2 MINERÁLY NA BÁZI OXYHYDROXIDŮ ŽELEZA

Oxyhydroxidy železa jsou nejčastějšími oxyhydroxidy kovů nacházejícími se v půdě. Vyskytují se téměř ve všech půdách, nejhojněji však v oxisolech a ultisolech. Pokud se v konkrétní půdě nevyskytují anebo se v ní vyskytují jen v stopovém množství, je to obvykle způsobeno silně redukčním prostředím a odnosem Fe z půdního profilu, příp. nepřítomností minerálů obsahujících Fe v matečné hornině (Allen a Hajek, 1989; Schwertmann a Taylor, 1977).

V půdě se hojně nachází goethit, hematit a gibbsit (Karathanasis, 2006). Dalšími půdními minerály na bázi oxyhydroxidů železa jsou magnetit, ilmenit, goethit, lepidokrokit, maghemit a ferrihydrit.

Magnetit (Fe_3O_4) je primární oxid železa, který vzniká v řadě krystalických hornin. V půdách se vyskytuje vzácně nebo v menších množstvích, často jako akcesorický minerál. Může tvořit významnou část frakce těžkých minerálů. Zvětrává na hematit, limonit nebo maghemit, jeho pravděpodobně nezbytným prekurzorem je ferrihydrit ($\text{HFe}_3\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Allen a Hajek, 1989).

Ilmenit (FeTiO_3) najdeme často v asociaci s magnetitem. Je pravděpodobně stabilnější než magnetit, ale netvoří tak významnou složku frakce těžkých kovů. Pravděpodobný produkt jeho zvětrávání je tzv. leukoxen (směs Ti oxidů).

Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) je nejrozšířenější minerál Fe v půdách a vyskytuje se v široké škále podmínek. Poměr goethitu:hematitu je vyšší v půdách mírného pásu a chladných oblastí. Vzniká nejčastěji v půdě blízko zemského povrchu a je nestabilní v redukčním prostředí. Přítomnost goethitu ovlivňuje barvu půdy, která se pohybuje od žluté po žlutohnědou. Zdrojem Fe pro vznik goethitu je převážně Fe vzniklé zvětráváním minerálů obsahujících železo. Lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$) je mnohem méně častý než goethit, v půdách je metastabilní a pomalu se přeměňuje na goethit. Je nejběžnější v hydromorfních půdách. Další formou FeOOH je vzácně se vyskytující minerál akaganeit ($\beta\text{-FeOOH}$).

Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) je široce rozšířený oxid železa. Objevuje se v široké škále půd, častěji však v teplejších oblastech a v dobře drénovaných půdách. Další modifikací Fe_2O_3 je maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetický sekundární minerál železa (Allen a Hajek, 1989).

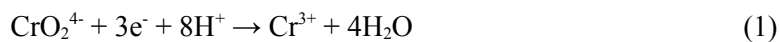
Velká koncentrace oxidů Fe se projevuje barvou půdy, v oxidických podmínkách se pohybuje od hnědo-žluté po jasně červenou, při redukčních podmínkách mají šedou barvu, díky tomu, že se Fe^{3+} mění na Fe^{2+} (Karathanasis, 2006). Oxyhydroxidy železa se podílí na cementačních procesech v půdě a tvoří agregáty s ostatními půdními částicemi. Tyto agregáty vznikají na základě přitažlivosti rozdílných povrchových nábojů půdních částic (Schwertmann a Taylor, 1977).

Povrchový náboj a povrchový potenciál oxyhydroxidů železa je závislý na přítomnosti H^+ a OH^- . Bod nulového náboje se pohybuje v rozmezí pH od 7 do 9 a je zpravidla nižší u přírodních oxidů Fe v porovnání s oxidy syntetickými.

Na povrch oxidů se sorbují ionty dvěma způsoby - specificky a nespecificky. Nespecifická sorpce je sorpce vlivem elektrostatických sil, specificky se ionty sorbují na kationty přes O nebo OH skupinu. Množství sorbovaných iontů závisí převážně na jejich aktivitě (koncentraci v roztoku), pH a iontové síle roztoku (Schwertmann a Taylor, 1977). Na goethit a hematit byla pozorována sorpce v pořadí $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Mn}$. Specificky se adsorbuje např. fosforečnan a molybdenan. Z organických látek se na oxidy váží např. huminové kyseliny a fulvokyseliny, přičemž s klesajícím pH roste sorpce těchto kyselin (Schwertmann a Taylor, 1977).

V současnosti jsou zkoumány schopnosti oxidů železa sorbovat kovy a polokovy pro jejich využití v chemické stabilizaci půd. Přidáním oxidů železa do půdy jsou výrazně sníženy obsahy kontaminantů v půdní vodě. Bes a Mench (2008) zaznamenali významné snížení obsahů Cu a Zn v půdní vodě a také jejich dostupnosti pro rostliny při takové aplikaci oxidů Fe do půdy. Filip a kol. (2011) pozorovali, že při ošetření půdy roztokem K_2FeO_4 se v půdě srážel goethit, 2-liniový ferrihydrit a 7-liniový ferrihydrit a bylo zaznamenáno snížení koncentrace iontů kovů Zn, Cd a Cu o několik řádů, zatímco snížení koncentrací Ni nebylo tak výrazné. Nikl se pravděpodobně sorbuje na povrch, ale jeho odstranění nebylo efektivní. Při odstraňování Cd se v takto ošetřené půdě srážel $CdCO_3$ (Filip a kol., 2011).

Oxidy Fe se dají také využít pro redukci Cr^{6+} na Cr^{3+} , méně toxickou formu Cr. Kontaminované vody se dají ošetřit pomocí směsi Fe^0/Fe_3O_4 . Samotné Fe^0 ve studii Coelho a kol. (2008) redukovalo 15% Cr, samotný Fe_3O_4 25% a jejich směs, která dosahovala 25 - 50 váhových % Fe^0 redukovala až 65% Cr. Důležitou roli tedy hraje přítomnost Fe^{2+} v půdním systému. Reakce probíhá rychle, spotřebovávají se během ní elektrony a roste pH. Reakci je možné zapsat jako:



Rychlost reakce je kontrolována hodnotou pH: když pH dosáhne hodnoty 8, reakce se stane velmi pomalou, rychlost opět vzroste při snížení pH na hodnotu 6 (Coelho a kol., 2008).

3 MINERÁLY NA BÁZI OXYHYDROXIDŮ MANGANU

Mangan blízko zemského povrchu oxiduje a vznikají tak manganové oxyhydroxidy, které tvoří více než 30 známých minerálů. Tyto minerály se nacházejí v řadě geologických prostředí, zvláště v půdě a sedimentech. Vyskytují se v podobě jemnozrnných agregátů, žilek, nodulí a kongregací, jako dendritické útvary a na povrchu jiných minerálních částic a hornin, např. jako pouštní lak. Často vznikají na styku litosféry s hydrosférou, atmosférou nebo biosférou (Post, 1999).

V půdě můžeme oxyhydroxidy manganu nalézt jako krusty na povrchu jiných půdních částic, v puklinách a žilách a ve směsi s oxidy železa a jinými půdními složkami také v kongregcích. Běžně mívají hnědočervenou barvu. V půdě bývají popisovány jako amorfní látky, ale vyskytují se i v krystalické podobě (McKenzie, 1989).

Mangan v oxidech může zaujímat oxidační stavy Mn^{2+} , Mn^{3+} a Mn^{4+} . Jejich složení se tak pohybuje od MnO k MnO_2 (Ching a kol., 1997).

Nejhojnějšími oxidy a hydroxidy manganu v půdě jsou birnessit, vernadit, lithioforit a hollandit, méně časté jsou todorokit a romanéchit. Vzácně se vyskytují pyroluzit a nižší oxidy - hausmannit a manganit (McKenzie, 1989). Přehled základních minerálů na bázi oxidů a hydroxidů manganu je uveden v tabulce 1.

Minerály na bázi oxyhydroxidů manganu můžeme rozdělit do tří skupin podle jejich struktury. První skupinou jsou minerály s tzv. tunelovou strukturou, do druhé skupiny patří minerály s vrstevnatou strukturou, třetí skupinu tvoří tzv. nižší oxidy.

Tab. 1: Přehled minerálů na bázi oxyhydroxidů manganu (McKenzie, 1989; Post, 1999)

název minerálu	krystalová soustava	vzorec
pyroluzit	tetragonální	MnO_2
ramsdellit	ortorombická	MnO_2
nsutit	hexagonální	$\text{Mn}(\text{O},\text{OH})_2$
hollandit	tetragonální	$\text{Ba}_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$
kryptomelan	tetragonální	$\text{K}_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$
manjiroït	tetragonální	$\text{Na}_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$
coronadit	tetragonální	$\text{Pb}_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$
romanéchtit	monoklinická	$\text{Ba}_{.66}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_5\text{O}_{10} \cdot 1.34\text{H}_2\text{O}$
todorokit	ortorombická monoklinická	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_6\text{O}_{12} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$
chalkofanit	triklinická	$\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
birnessit	hexagonální	$(\text{Na}, \text{Ca})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
vernadit	hexagonální	$\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
ranciéit	hexagonální	$(\text{Ca}, \text{Mn})\text{Mn}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
groutit	ortorombická	MnOOH
feitknechtit	hexagonální	MnOOH
buserit	ortorombická	$\text{NaMn}_4\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
lithioforit	monoklinická	$(\text{Al}, \text{Li})\text{MnO}(\text{OH})$
manganit	monoklinická	MnOOH
hausmannit	tetragonální	Mn_3O_4
bixbyit	kubická	Mn_2O_3
pyrochroit	trigonální	$\text{Mn}(\text{OH})_2$
manganozit	kubická	MnO

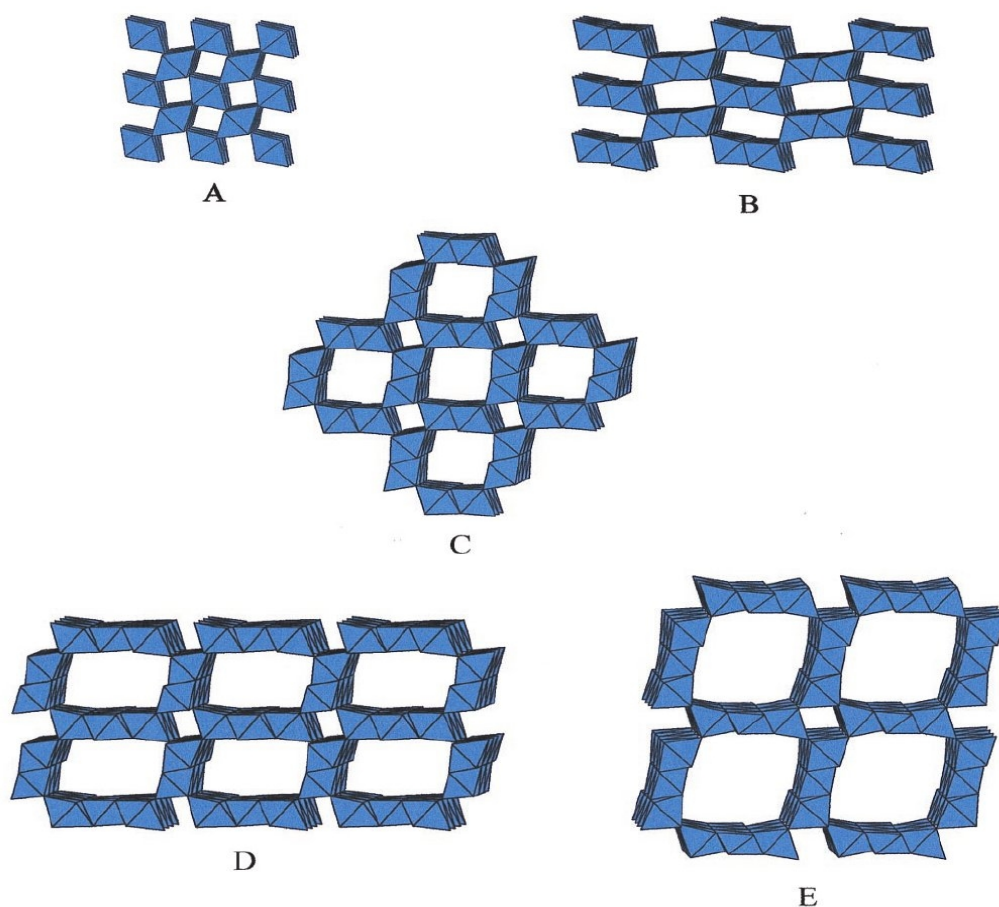
3.1 Oxidy s tunelovou strukturou

Oxidy manganu s tunelovou strukturou jsou tvořeny jednoduchými, dvojitými nebo trojitými řetězci oktaedrů MnO_6 . Řetězce jsou spojeny rohy oktaedrů do sítě tak, že mezi nimi vznikají tunely. V tunelech většiny těchto minerálů se pak mohou zachytávat kationty a molekuly vody a materiál vykazuje dobré sorpční vlastnosti. Do této skupiny patří nsutit, hollandit, kryptomelan, coronadit, romanéchtit, todorokit, pyroluzit a ramsdellit (McKenzie, 1989; Post, 1999).

Pyroluzit je jednou z forem MnO_2 . Vzniká zvětráváním silikátových hornin a jedná se o nejstabilnější a nejčastěji se vyskytující formu MnO_2 v půdách. Jeho struktura je tvořena jednoduchým řetězcem oktaedrů MnO_6 , které spolu sdílejí rohy tak, mezi nimi vznikají tunely čtvercového průřezu (Obr. 1a). Na rozdíl od většiny minerálů této skupiny mají tunely příliš malý průřez na to, aby v nich mohly být přítomny cizí ionty. Minerál typicky tvoří jehličkovité útvary. (Anthony a kol., 1997; Frenzel, 1980; McKenzie, 1989; Post, 1999).

Ramsdellit je vzácně se vyskytující modifikace MnO_2 , která se často vyskytuje spolu s pyroluzitem. Jeho strukturu tvoří dvojité řetězce oktaedrů, mezi nimiž jsou tunely, v kterých se mohou vyskytovat kationty Na, Ca a molekuly vody (McKenzie, 1989; Post 1999) (Obr. 1b).

Nsutit je další formou MnO_2 , je tvořen modifikacemi $\gamma\text{-MnO}_2$ a $\rho\text{-MnO}_2$. V tunelech bývá často zjištěna přítomnost iontů Na, Ca, Mg, K, Zn, Ni, Fe, Al, Si a 2 - 4 hm. % vody (McKenzie, 1989; Post, 1999).



Obr. 1: Znárodnění krystalové struktury a) pyroluzitu, b) ramsdellitu, c) hollanditu, d) romanéchitu a e) todorokitu (Post, 1999).

Minerály skupiny hollanditu, tj. hollandit, kryptomelan, coronadit a manjiroit, bývají označovány jako $\alpha\text{-MnO}_2$. Minerály se od sebe liší převládajícím kationtem přítomným v tunelu. V kryptomelanu se nachází iont draslíku, v hollanditu Ba, coronoditu Pb a v manjiroitu iont Na. Struktura je tvořena oktaedry, které mohou obsahovat OH skupinu, kationtové vakance, nebo v ní může být část Mn^{4+} nahrazena Mn^{3+} nebo Mn^{2+} a oktaedry utváří dvojité řetězce, které jsou opět pospojovány tak, že mezi

nimi vznikají tunely čtvercového průřezu (Obr. 1c). Jejich krystaly mají převážně jehlicovitý tvar (Frenzel, 1980; McKenzie, 1989; Post, 1999). Kryptomelan je po pyroluzitu druhým nejběžnějším oxidem manganu v geologickém prostředí. Jeho složení je možné zapsat vzorcem $K_{2-y}Mn_{8-z}(O_{16-x}OH_x)$, kde y je mezi 0,8 a 1,3, z mezi 0,1 a 0,5 a x je téměř 1. Většinou je v něm přítomna absorbovaná voda. Minerál krystalizuje v tetragonální soustavě a vzniká zvětřováním jiných minerálů manganu. Hollandit je minerál krystalizující v tetragonální soustavě, který má složení $Ba_{2-y}Mn_{8-z}(O_{16-x}OH_x)$, kde y je 0,9 až 1,1, z je 0,1 až 0,5, x je 0,4 až 0,6. Mangan je zastoupen jako Mn^{4+} , ale může být substituován ionty Mn^{2+} a Fe^{3+} , případně Ti a Ba může být nahrazeno K nebo Pb (Frenzel, 1980).

Romanéchit je minerál, jehož struktura je tvořena dvojitými a trojitými řetězci oktaedrů MnO_6 , mezi nimiž se nacházejí tunely obdélníkového průřezu (Obr. 1d). V tunelech se nacházejí kationty Ba a molekuly vody v poměru 1:2 (Post, 1999).

Todorokit je běžný minerál v terestrickém i marinním prostředí, v literatuře je někdy nazýván 10Å-manganitem. Jeho struktura je tvořena trojitými řetězci oktaedrů, které vytváří tunely různé šířky (McKenzie, 1989) (Obr. 1e).

3.2 Oxidy s vrstevnatou strukturou

Oxidy s vrstevnatou strukturou jsou tvořeny vrstvami oktaedrů MnO_6 . V mezivrstvích bývá navázána celá řada kationtů a molekuly vody. Do této skupiny patří birnessit, vernadit, ranciéit, buserit a lithioforit.

Mezi minerály skupiny birnessitu patří oxidy manganu, známé jako “7Å-manganitan”, “ Mn^{3+} manganan”, “manganatý manganan” a “NaMn manganan”. Struktura byla popsána např. u chalkofanitu, jehož jednotlivé vrstvy jsou od sebe vzdáleny přibližně 0,7 nm. V prostorech mezi těmito vrstvami se nachází H_2O a skupina OH. Vždy jedno z šesti oktaedrických míst v mřížce MnO_6 oktaedrů není obsazeno. Nad těmito vakancemi a pod nimi se nachází ionty Mn^{2+} a Mn^{3+} (McKenzie, 1989). Minerály skupiny birnessitu snadno vstupují do oxidačně-redukčních reakcí a účastní se procesů iontové výměny. Mohou tak ovlivňovat i chemismus podzemních vod (Post, 1999).

Vernadit (δ - MnO_2) je špatně krystalický oxid Mn. Ranciéit $((Ca, Mn)Mn_4O_9 \cdot 3H_2O)$ je oxid podobné struktury, jako birnessit, vznikající zvětřováním nebo alterací ložisek Mn. Lithioforit má vrstvy tvořené oktaedry MnO_6 a $(Al, Li)(OH)_6$ (Anthony a kol., 1997; McKenzie, 1989; Post, 1999).

3.3 Nižší oxidy

V předchozích dvou skupinách převažuje Mn v tetravalentní formě. Do skupiny tzv. “nižších oxidů” patří oxidy, v kterých se Mn nachází v nižších oxidačních stavech, tzn. jako Mn^{3+} a Mn^{2+} . Z hlediska výskytu v půdách jsou významné dva nižší oxidy, manganit a hausmannit. Hausmannit může krystalizovat ve dvou soustavách, v tetragonální nebo kubické, manganit v soustavě jednoklonné (Frenzel, 1980; www.mineral.cz). Manganit ($MnOOH$) obsahuje trivalentní mangan, v hausmannitu (Mn_3O_4) se vyskytuje Mn divalentní i trivalentní (McKenzie, 1989). V těchto minerálech může docházet k substitucím, kdy např. Zn^{2+} , Fe^{2+} a Mg^{2+} nahrazuje Mn^{2+} a Fe^{3+} substituují za Mn^{3+} (Frenzel, 1980).

4 FUNKCE MANGANOVÝCH OXIDŮ V PŮDĚ A JEJICH VLASTNOSTI

Oxidy manganu plní v půdě dvě hlavní funkce: 1) jsou zdrojem manganu jako nutrientu pro rostliny a 2) zachytávají kovy a jiné polutanty díky příznivým adsorpčním vlastnostem.

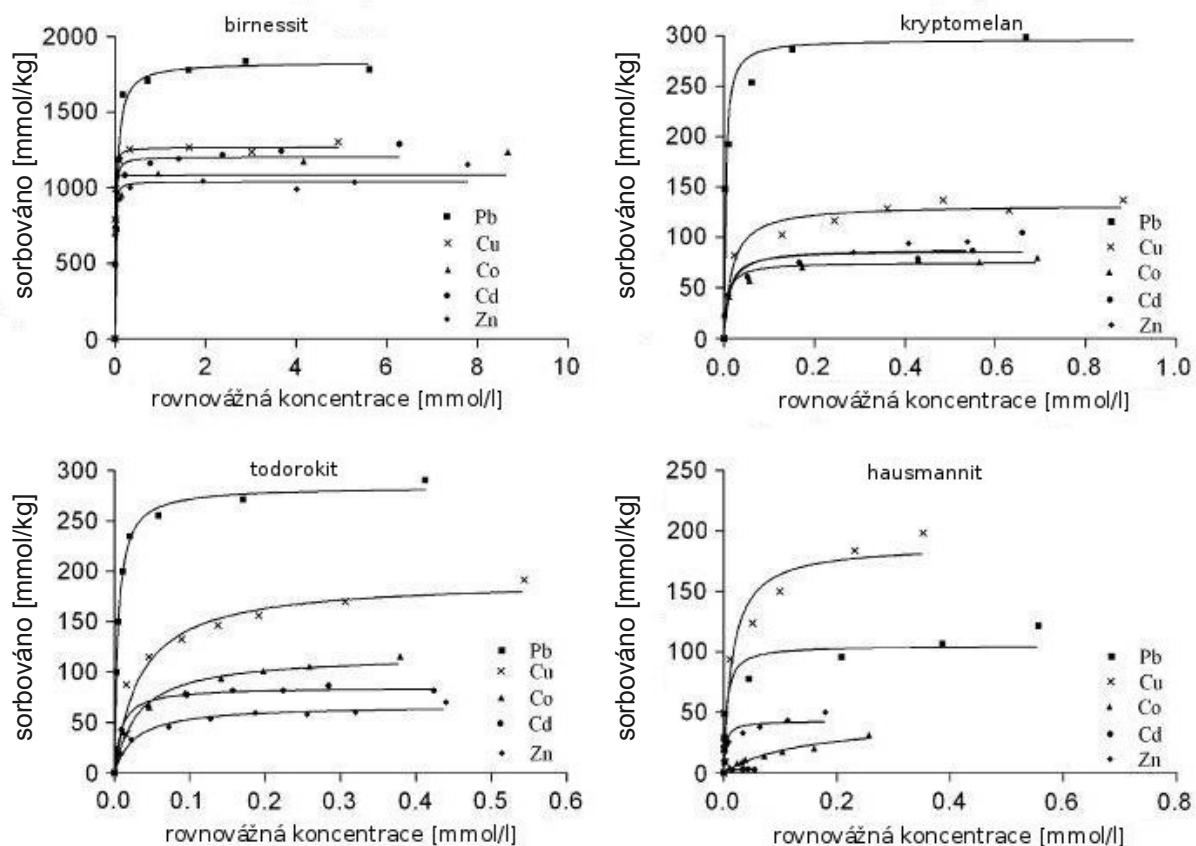
Oxyhydroxidy manganu mají vliv na chemismus půd a roztoků, ovlivňují a řídí uvolňování, transport, dostupnost a toxicitu řady nutričních prvků, kovů a organických kontaminantů v půdě a sedimentech (Feng a kol., 2007; Post, 1999). Mají řadu vlastností, které jim umožňují plnit funkci sorbentu kovů v půdě. Jejich struktura umožňuje snadné přijetí iontů. Oxyhydroxidy Mn v půdě tvoří částice, které jsou relativně malé a mají velký specifický povrch. Další vlastností napomáhající snadné sorpci je povrchový náboj, který je závislý na pH, bod nulového náboje (pH_{zpc}) se pohybuje od 1,5 u birnessitu do 4,6 u hollanditu. Díky takto nízkému bodu nulového náboje mají při hodnotách pH běžných v půdách silně negativní povrchový náboj (McKenzie, 1989).

4.1 Sorpční a oxidační schopnosti

Kovy mohou být sorbovány oxyhydroxidy manganu na jejich povrch, do tunelů i do prostorů mezi jednotlivými vrstvami. McKenzie (1989) uvádí, že ionty kovů se na oxidy Mn obecně sorbují v tomto pořadí: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Ni}$. Toto pořadí však není totožné u všech oxidů Mn a je závislé na vlastnostech dané látky a na prostředí (viz níže).

Della Puppa a kol. (2013) porovnávali sorpci těžkých kovů na syntetické amorfní oxidy manganu (AOM), které jsou také studovány v této práci, a na birnessit za různých hodnot pH. Zkoumané AOM a birnessit měly srovnatelnou sorpční kapacitu, přestože birnessit vykazoval větší specifický povrch ($76,5 \text{ m}^2/\text{g}$) než AOM ($14,8 \text{ m}^2/\text{g}$) a větší kationtovou výměnnou kapacitu (cation exchange capacity - CEC). U birnessitu byla naměřena $\text{CEC } 247 \pm 29 \text{ meq}/100 \text{ g}$, zatímco u AOM pouze $34 \pm 1 \text{ meq}/100 \text{ g}$ (Della Puppa a kol., 2013). Srovnatelná sorpční kapacita pro oba minerály však neplatila při nižších pH, kdy byl birnessit efektivnější než AOM. Dle jejich výsledků je sorpce na AOM více ovlivněna hodnotou pH než sorpce na birnessit. Při sorpci na AOM byla pozorována slabá závislost na pH u Pb, sorpce Cu, Cd a Zn byla na pH značně závislá a s rostoucím pH rostla schopnost sorbovat kationty těchto kovů. U birnessitu se naopak sorpční kapacita s klesajícím pH příliš neměnila. Birnessit vykazuje silnou afinitu ke kovům, takže kompetice mezi protony a kovy nehraje u něj významnou roli. Na AOM při pH 4 probíhá sorpce v pořadí $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$, zatímco při pH 5,5 je pořadí $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn}$. U birnessitu je pořadí při pH 4 $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ a při pH 5,5 $\text{Pb} > \text{Cu} \approx \text{Cd} > \text{Zn}$ (Della Puppa a kol., 2013).

Feng a kol. (2007) syntetizovali birnessit, todorokit, kryptomelan a hausmannit a srovnávali jejich sorpční schopnosti. Nejlepší schopnost sorbovat kovy zjistili u birnessitu, nejnižší sorpce byla prokázána u hausmannitu. Všechny pozorované minerály vykazovaly podobné sorpční schopnosti pro kationty Pb. Schopnost sorbovat jednotlivé kovy byla pro birnessit $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cd}$, kryptomelan $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} \approx \text{Zn} > \text{Co}$, todorokit $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Zn}$ a hausmannit $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Co} \approx \text{Zn} > \text{Cd}$. Obrázek 2 dokumentuje sorpční izotermy pro tyto oxidy Mn (Feng a kol., 2007).

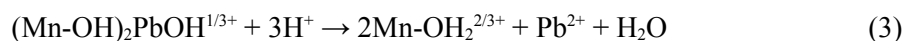
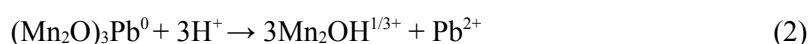


Obr. 2: Izotermy sorpce kovů na různé syntetizované oxidy Mn při teplotě 25 °C a pH 4,5 (Feng a kol., 2007).

Wang a kol. (2012a) studovali závislost sorpčních schopností birnessitu na průměrném oxidačním stavu manganu (average oxidation state = AOS) v oxidu. Bylo zjištěno, že s rostoucím průměrným oxidačním stavem roste množství sorbovaných iontů kovů, např. birnessit s hodnotou AOS 3,99 sorbuje 2 286 mmol Pb²⁺/kg a birnessit o AOS 3,67 sorbuje 1 251 mmol Pb²⁺/kg. Stejně jako Feng a kol. (2007) pozorovali, že z iontů Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ a Cd²⁺ se nejvíce sorbuje Pb²⁺. To může být vysvětlováno tím, že Pb²⁺ se sorbuje jak do mezivrstev, tak na povrch, zatímco ostatní ionty (Cu²⁺, Zn²⁺ a Cd²⁺), se váží převážně do mezivrstev (Wang a kol., 2012a).

4.1.1 Sorpce olova

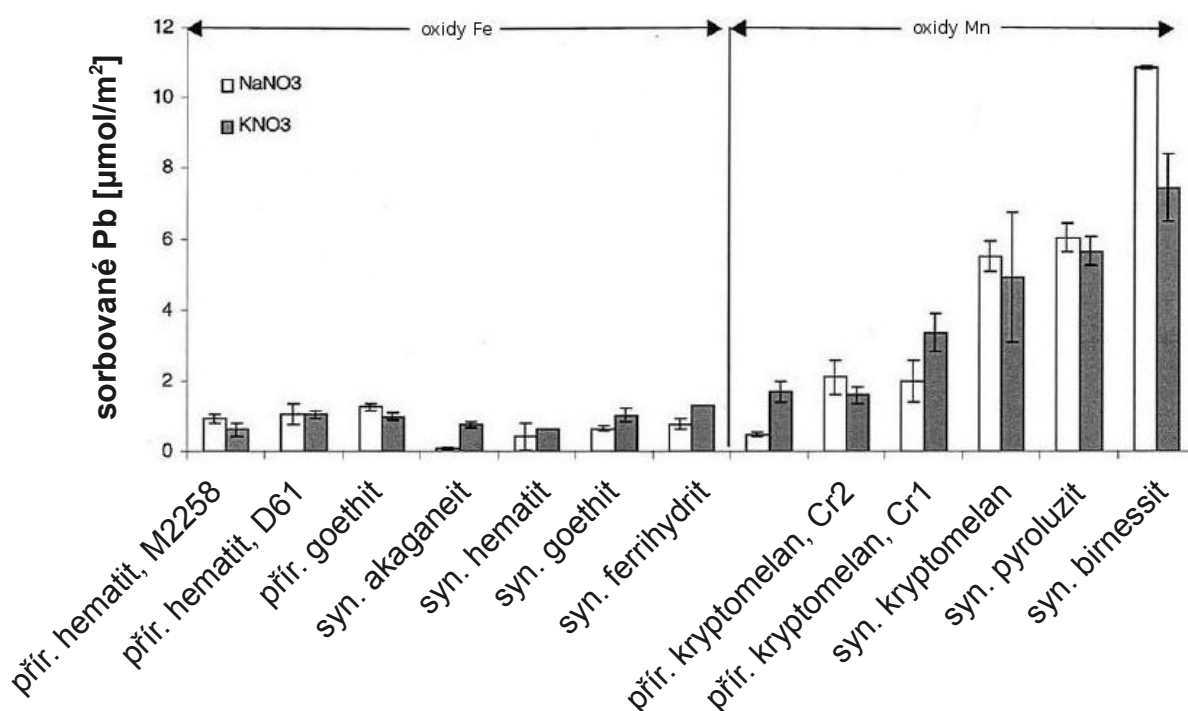
Množství nasorbovaného olova je závislé na specifickém povrchu oxidů a na pH. Na povrchu oxidů se tvoří komplexy (Mn₂-O)₃Pb⁰, Mn₂-O-PbOH^{1/3+}, (Mn-OH)₂PbOH^{1/3+}, Mn-OH-PbOH^{2/3+}. Závislost na pH je dána kompeticí mezi H⁺ a Pb²⁺. Probíhají reakce v mezivrstevním prostoru a na povrchu podle rovnic (2) a (3):



(Villalobos a kol., 2005).

Zhao a kol. (2009) popsali korelaci mezi množstvím sorbovaného Pb^{2+} na syntetizovaný birnessit, množstvím Mn uvolňovaném během sorpce do roztoku a průměrným oxidačním stavem Mn v sorbentu. S rostoucím AOS se zvyšuje množství nasorbovaného Pb^{2+} , při zvýšení AOS manganu v birnessitu z 3,49 na 3,89 se zvýšilo množství nasorbovaného Pb^{2+} z 500 na 1 814 mmol/kg. Během sorpce Pb^{2+} se do roztoku uvolňovaly K^+ , H^+ a Mn^{2+} , které byly předtím nasorbovány na vakantní pozice. S rostoucím AOS Mn se z oxidů uvolňovalo méně Mn^{2+} a při vysokém AOS se z oxidů neuvolňovalo téměř žádné Mn^{2+} . Z toho vyplývá, že při použití birnessitu s vysokým AOS Mn při remediaci prostředí kontaminovaného Pb^{2+} by nedocházelo ke kontaminaci ionty Mn (Zhao a kol., 2009).

In situ stabilizaci kontaminované půdy lze provádět za pomoci kombinace Mn oxidů a sloučenin fosforu. Hettiarachchi a kol. (2000) přidávali do půd kontaminovaných kovy a do důlního odpadu syntetizovaný kryptomelan se specifickým povrchem $90,3 \text{ m}^2/\text{g}$ a P ve formě superfosfátu a fosforitu, a zjišťovali biodostupnost Pb. Přidání kryptomelanu do půdy snížilo obsah biodostupného Pb, s výjimkou jednoho materiálu stačilo přidat $2\,500 \text{ mg/kg}$ půdy, u jednoho materiálu bylo nutné přidat $5\,000 \text{ mg/kg}$, aby reakce byla efektivní. Většího snížení biodostupnosti Pb bylo dosaženo při kombinaci sloučenin s P a kryptomelanu. Ošetření půdy pomocí superfosfátu současně s oxidy manganu snižovalo také obsah biodostupného Mn (Hettiarachchi a kol., 2000).



Obr. 3: Porovnání účinnosti sorbentů pro sorpci Pb. Celková průměrná sorpce Pb v $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (normalizováno na BET povrch pevné látky) poté, co přibližně 119,8 ml roztoku prošlo každým reaktorem. Bílé sloupce znázorňují studie provedené v elektrolytu NaNO_3 , šedé sloupce značí studie provedené v elektrolytu KNO_3 (O'Reilly a Hochella, 2003).

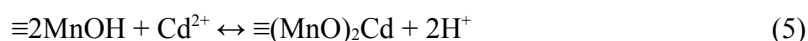
Studie O'Reillyho a Hochelly (2003) porovnává sorpci Pb na oxidy manganu a oxidy železa. Z oxidů manganu použili birnessit, kryptomelan a pyroluzit, z oxidů železa hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$), ferrihydrit ($\text{Fe}_5\text{OH}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a akaganeit ($\text{FeO}_{0,8}\text{OH}_{1,2}\text{Cl}_{0,2}$). Při sorpci Pb byly obecně efektivnější oxidy manganu (Obr. 3). Množství sorbovaného Pb je závislé na struktuře a na

specifickém povrchu oxidů. Olovo bylo lépe sorbováno na oxidy s vrstevnatou strukturou oproti oxidům s tunelovou strukturou, pravděpodobně díky tomu, že se váže na povrch i do prostorů mezi vrstvami (O'Reilly a Hochella, 2003).

4.1.2 Sorpce kadmia

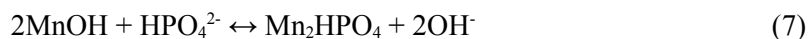
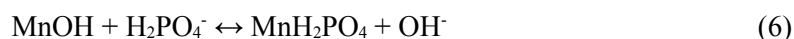
Efektivita sorpce Cd^{2+} byla zkoumána u $\beta\text{-MnO}_2$ se specifickým povrchem $83,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Množství nasorbovaného Cd^{2+} je silně závislé na pH. Od pH 3 do 7 roste schopnost těchto oxidů manganu sorbovat Cd^{2+} , při vyšších pH je pak konstantní (Zaman a kol., 2009). K obdobným závěrům došli Della Puppa a kol. (2013), jejichž studie se zabývala sorpcí Cd^{2+} na AOM o specifickém povrchu $14,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Pozorovali výraznou závislost sorpční schopnosti AOM na hodnotě pH. V rozmezí hodnot pH od 4 do 7,5 rostla schopnost Mn oxidů sorbovat Cd^{2+} s rostoucím pH. Zatímco při hodnotě pH 4 se na AOM sorbovalo okolo 60% Cd^{2+} přítomného v roztoku o koncentraci Cd^{2+} 1 mM a byla naměřena maximální sorpční kapacita pro Cd^{2+} 0,55 mmol/g, při pH 5,5 se sorbovalo téměř 100% Cd^{2+} a hodnota maximální sorpční kapacity byla 1,2 mmol/g. Výsledky porovnávali se sorpcí na birnessit, u kterého nebyla zjištěna tak výrazná závislost na pH (Della Puppa a kol., 2013).

Sorpce probíhá dle následujících rovnic:

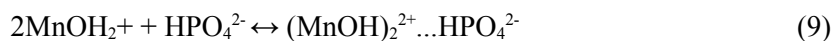
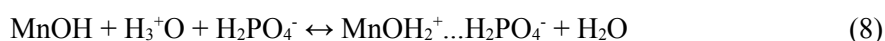


Na obrázku 4 jsou snímky MnO_2 před a po sorpci Cd^{2+} získané pomocí skenovací elektronové mikroskopie.

Sorpce Cd^{2+} je rychlejší, když probíhá za přítomnosti fosfátů. Ty tvoří s MnO_2 komplexy s vnitřní sférou:



případně s vnější sférou:



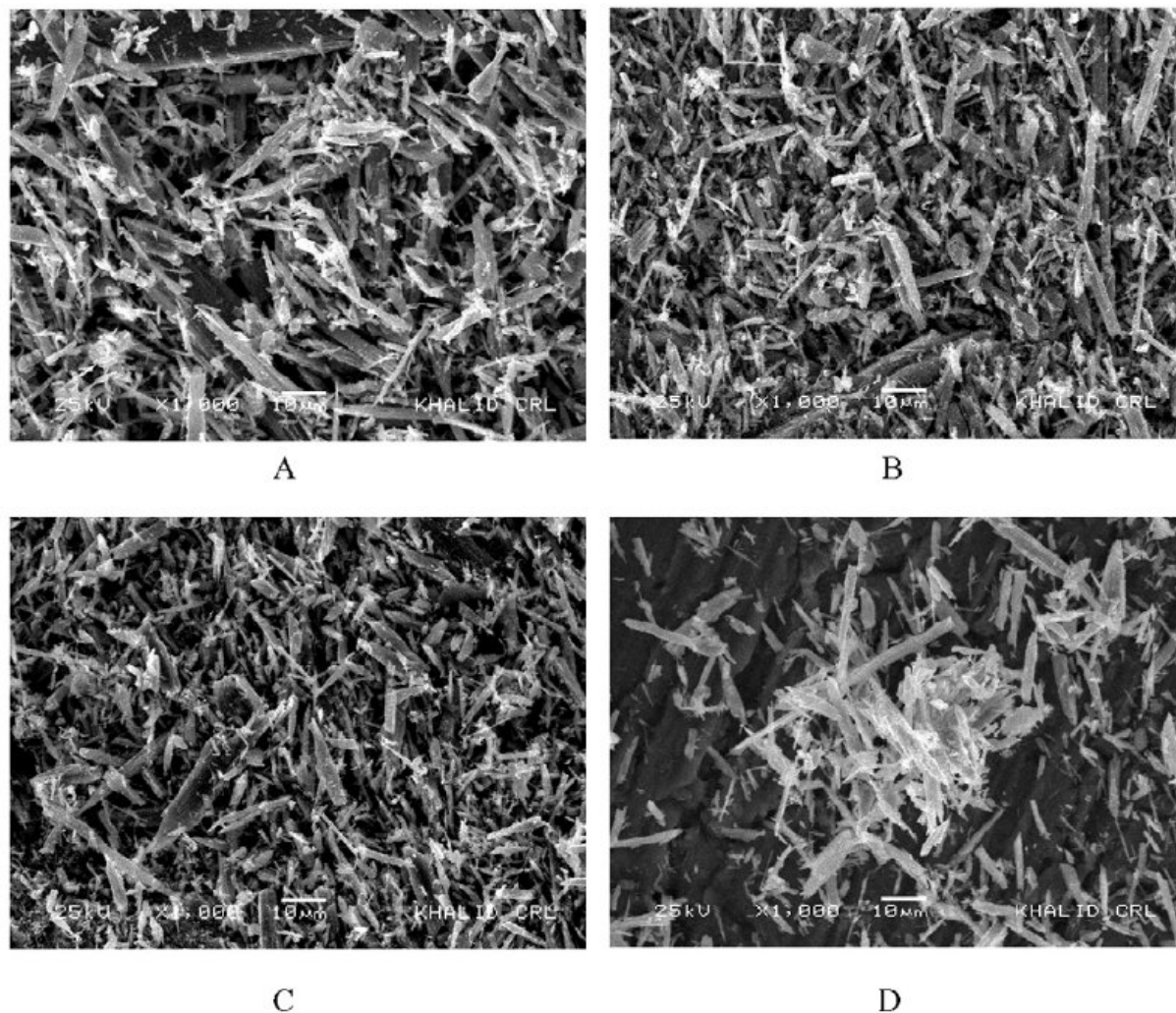
Za přítomnosti fosfátů se Cd^{2+} váže na oxidy Mn dvěma způsoby, buď v podobě komplexů vázících se přes kov:



anebo přes ligand:



Za vyšších hodnot pH dochází k vazbě přes kov, za nižších hodnot pH se Cd váže na povrch MnO_2 přes fosfátový anion (Zaman a kol., 2009).



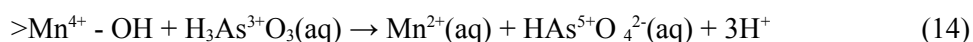
Obr. 4: Fotografie ze skenovacího elektronového mikroskopu $\beta\text{-MnO}_2$ před a po sorpci Cd^{2+} v přítomnosti 0,001 M fosfátu. a) čistý $\beta\text{-MnO}_2$, b) $\beta\text{-MnO}_2$ po sorpci Cd^{2+} při pH 5, c) $\beta\text{-MnO}_2$ po sorpci Cd^{2+} při pH 6, d) $\beta\text{-MnO}_2$ po sorpci Cd^{2+} při pH 7 (Zaman a kol., 2009).

4.1.3 Sorpce a oxidace arzenu

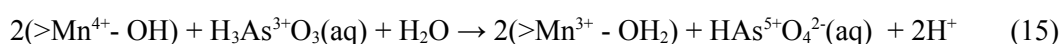
Sorpce arzenu na oxyhydroxidy manganu byla potvrzena v několika výzkumech. Arzen se v půdě vyskytuje jako trojmocný (AsO_3^{3-}) nebo pětímocný (AsO_4^{3-}). Pětímocný arzen je oproti As^{3+} méně mobilní a méně toxická forma (Jones a kol., 2012). Jones a kol. (2012) syntetizovali $\delta\text{-MnO}_2$ o specifickém povrchu $273,5 \text{ m}^2/\text{g}$ a testovali sorpci As na oxidy manganu jak samostatně, tak při společném působení bakterií *Agrobacterium tumefaciens* a *Pseudomonas fluorescens*. Sorpce probíhala lépe bez přítomnosti bakterií, pravděpodobně kvůli tomu, že bakterie produkovaly polymerickou látku s fosfátovými funkčními skupinami, které se vázaly na sorpční místa oxidů. Při snížení pH z 7,2 na 5,8 probíhala desorpce As z oxidů, která byla navíc urychlována přítomností bakterií. Autoři se domnívají, že k desorpci dochází kvůli pasivaci povrchu ionty Mn^{3+} a Mn^{2+} a výše

zmíněnou polymerickou látkou (Jones a kol., 2012). Podobný průběh sorpce As pozorovali i Lafferty a kol. (2010), počáteční rychlou sorpci a pozdější zpomalení reakce zdůvodňují sorpci Mn^{2+} , které se sorbuje nejprve do vakancí ve struktuře manganových oxidů, kde nebrání sorpci As, protože As se může sorbovat jen na povrch. Až později se sorbuje i na reaktivní místa na povrchu a tím sorpci As zpomaluje (Lafferty a kol, 2010a).

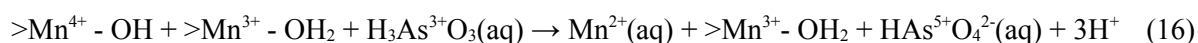
Na povrchu oxidů Mn probíhá nejen sorpce, ale i oxidace As^{3+} na As^{5+} . V počáteční fázi, trvající 80 minut, docházelo k rychlé oxidaci As^{3+} na As^{5+} . V této fázi se na oxidaci významně podílely jak oxidy Mn, tak bakterie. Oxidace v této fázi probíhala výrazně rychleji při společném působení oxidů Mn a bakterií, než při samostatném působení oxidů nebo bakterií. Po 80 minutách následovala druhá fáze, během níž probíhala oxidace As pomaleji. Zpomalení průběhu oxidace bylo způsobeno vazbou Mn^{2+} a As^{5+} na reakční místa oxidů (Jones a kol., 2012). Lafferty a kol. (2012) se ve své studii věnovali oxidaci As^{3+} pomocí birnessitu. Oxidace As^{3+} pomocí oxidů Mn je komplexní reakce a pravděpodobně probíhá několika cestami současně. Autoři navrhuji čtyři možné cesty oxidace, první z nich se odehrává pomocí reaktivního místa Mn^{4+} , na kterém se oxiduje As^{3+} za vzniku As^{5+} a Mn^{2+} (rovnice 14).



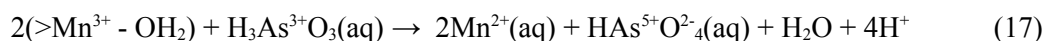
Druhým způsobem je reakce As^{3+} s dvěma reaktivními místy Mn^{4+} (rovnice 15).



Oxidace As^{3+} může také probíhat přes dvě reaktivní místa, Mn^{3+} a Mn^{4+} (rovnice 16).



Poslední z navrhovaných cest, kterou může probíhat oxidace As je reakce As^{3+} s dvěma reaktivními místy Mn^{3+} , při které vznikají dva ionty Mn^{2+} a jedna molekula As^{5+} (rovnice 17).



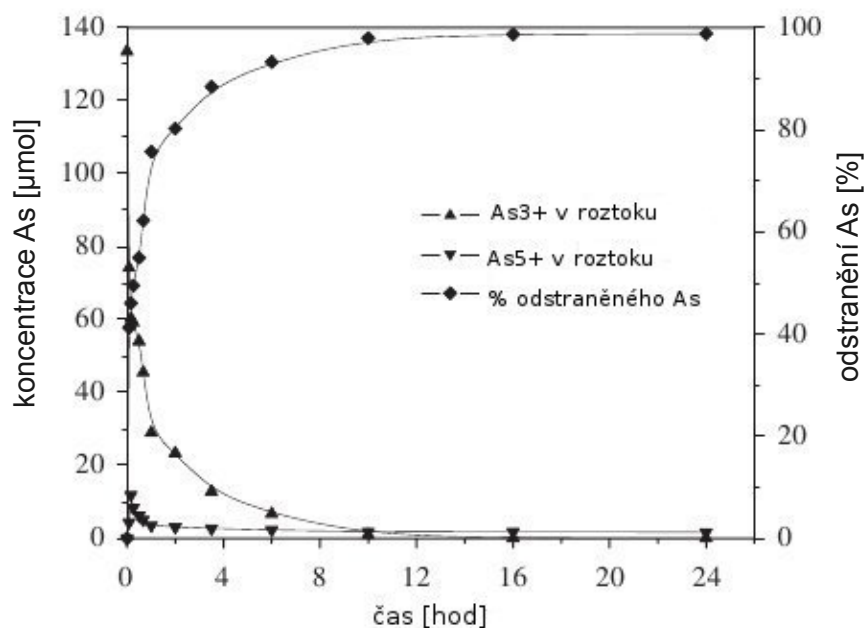
Dvojmocný mangan, který se při reakci uvolňuje do roztoku, se zpětně sorbuje na $\delta\text{-MnO}_2$ a výsledkem této sorpce může být vznik Mn^{3+} na povrchu oxidů Mn.

Při reakci 100 μM As^{3+} s $\delta\text{-MnO}_2$ v koncentraci 1 g/l probíhala oxidace v prvních 6,4 hodinách rychle, všechno As^{3+} bylo oxidováno na As^{5+} , po této době došlo k zpomalení reakce a v roztoku, který již protekl reaktorem, se začal objevovat As^{3+} (Lafferty a kol., 2010a, 2010b).

Další výzkumy se věnovaly sorpci arzenu na směsné Fe-Mn oxidy. Zhang a kol. (2007) připravili adsorbent na bázi binárních oxidů Fe-Mn, ve kterém se Fe a Mn nachází převážně ve stavu Mn^{3+} a Mn^{4+} . Adsorbent vykazoval vysoký specifický povrch o hodnotě $265 \text{ m}^2/\text{g}$. Autoři zjistili maximální adsorpční kapacitu pro As^{5+} $1,77 \text{ mmol/g}$ a As^{3+} $0,93 \text{ mmol/g}$. Bylo prokázáno, že materiál byl efektivní v odstraňování As z vod v rozmezí hodnot pH od 6,5 do 8,5. Tabulka 2 obsahuje porovnání adsorpční kapacity pro As těchto Mn-Fe oxidů s dalšími sorbenty. Graf na obrázku 5 pak znázorňuje průběh sorpce As v čase (Zhang a kol., 2007).

Tab. 2: Maximální adsorpční kapacita pro As různých sorbentů (Zhang a kol., 2007)

Adsorbent	Max. As^{3+}	Max. As^{5+}
	adsorpční kapacita	adsorpční kapacita
	[mmol/g]	[mmol/g]
Sloučeniny Fe-Mn	1,77 (pH 5,0)	0,93 (pH 5,5)
MnO_2	0,13	0,1
Goethit	/	0,53 (pH 3 - 3,3)
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$	0,12 (pH 6,6)	0,49 (pH 7,2)
Minerály Fe-Mn	0,16 (pH 5,5)	0,09 (pH 5,5)
TiO_2	0,43 (pH 7,0)	0,55 (pH 7,0)



Obr. 5: Kinetika odstraňování a změny v koncentraci As specií v roztoku v čase. Původní koncentrace $\text{As}^{3+} = 133 \mu\text{M}$; obsah sorbentu = 200 mg/l , pH = 6,9 (Zhang a kol., 2007).

Další studie (An a Zhao, 2012) zabývající se sorpcí As na nanočástice amorfních Mn-Fe oxidů popisuje, že As^{5+} se váže vazbou Fe-O-As, zatímco As^{3+} se sorbuje buď přímo anebo je nejprve oxidován na As^{5+} a pak se sorbuje v této podobě. Poměr sorbovaného As^{3+} a As^{5+} je ovlivněn pH, při $\text{pH} > 5$ se snadněji sorbuje As^{5+} a při $\text{pH} < 4$ je tomu naopak. Sorpce As^{3+} je více závislá na pH než

sorpce As^{5+} . Tento výzkum ukázal, že sorpce As^{3+} je více efektivní v rozmezí pH 5 až 9. Nanočástice Mn-Fe oxidů jsou v běžných podmínkách stabilní a mohou tak dobře sloužit k fixaci As (An a Zhao, 2012). Oxidy manganu a oxidy železa spolu při sorpci As mohou fungovat v synergii. Oxidy manganu oxidují As^{3+} na As^{5+} (AsO_4^{3-}), a ten je následně sorbován na oxidy Fe (Ying a kol., 2012).

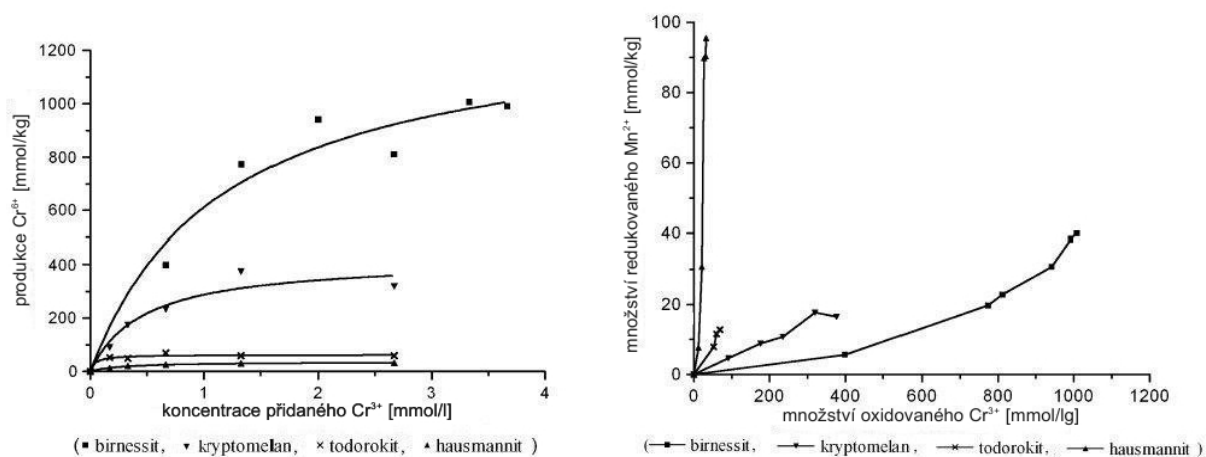
4.1.4 Sorpce a oxidace chromu

Oxidy Mn se výrazně podílí na oxidaci Cr^{3+} na Cr^{6+} v půdním prostředí (Dai a kol., 2009; Landrot a kol., 2012). Šestimocný Cr (CrO_4^{2-}) je více toxická a mobilnější forma (Landrot a kol., 2012). Schopnost oxidovat Cr^{3+} je ovlivněna složením daného oxidu Mn, jeho krystalinitou a hodnotou specifického povrchu. Feng a kol. (2007) porovnávali čtyři oxidy Mn z pohledu jejich účinnosti v oxidování Cr^{3+} . Z tohoto hlediska byl nejefektivnější birnessit, který za daných podmínek projevoval schopnost oxidovat 1 330 mmol Cr^{3+} /kg, u kryptomelanu byla pozorována schopnost oxidovat 422,6 mmol Cr^{3+} /kg a u todorokitu 59,7 mmol Cr^{3+} /kg. Kryptomelan vykazoval vyšší oxidační schopnost, pravděpodobně díky vyššímu specifickému povrchu, většímu množství aktivního kyslíku ve struktuře a díky více růstovým defektům. U hausmannitu byla zjištěna nejnižší schopnost oxidovat Cr^{3+} , pravděpodobně kvůli jeho nízkému specifickému povrchu (Feng a kol., 2007). Dai a kol. (2009) pozorovali oxidaci Cr^{3+} birnessitem ($\delta\text{-MnO}_2$) v suspenzi o koncentraci 500 μM , 1000 μM , 2000 μM a 3000 μM , reakce probíhala 300 minut a během experimentu došlo k oxidaci 42%, 55%, 71% a 83% počáteční koncentrace Cr^{3+} (100 μM).

Průběh oxidace je často také ovlivněn hodnotou pH prostředí. Na jedné straně hraje roli povrchový náboj sorbentu. Ionty Cr^{3+} se snadno vážou na záporně nabitá sorpční místa a dochází k jejich oxidaci, naopak kladný povrchový náboj v extrémně kyselých podmínkách ionty Cr odpuzuje a znemožňuje tak jejich oxidaci (Feng a kol., 2007). Na druhou stranu hraje roli komplexace a srážení Cr^{3+} za vyšších hodnot pH. Dai a kol. (2009) porovnávali oxidaci Cr^{3+} v roztocích o pH 4, 5 a 6. V tomto rozmezí pH bylo více Cr^{3+} oxidováno za nižších pH, což bylo dáno rozdílnou distribucí forem, v kterých se Cr^{3+} vyskytoval. Při nižších hodnotách pH byly převládajícími formami Cr^{3+} volný iont Cr^{3+} a $[\text{CrOH}]^{2+}$, za vyšších hodnot pH se Cr^{3+} vyskytoval převážně v obtížněji oxidovatelných formách, $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$ a $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ (Dai a kol., 2009).

Během oxidace Cr je do roztoku uvolňován Mn^{2+} . Při $\text{pH} > \text{ZPC}$, tj. pH 1,75 u birnessitu, 3,50 u todorokitu a 2,10 u kryptomelanu, se Mn^{2+} reabsorbuje na záporně nabitý povrch minerálů, při $\text{pH} < \text{ZPC}$ zůstává Mn^{2+} v roztoku. Tím, že se Mn^{2+} uvolněný do roztoku váže na sorpční místa oxidů manganu, blokuje další oxidaci Cr^{3+} (Dai a kol., 2009). Na obrázku 6 je znázorněna oxidace Cr^{3+} pro jednotlivé minerály a graf znázorňující korelaci mezi oxidovaným Cr^{3+} a Mn^{2+} uvolněným do roztoku. Více Mn^{2+} uvolňují do roztoku nižší oxidy manganu (Feng a kol., 2007).

Další interakcí mezi Cr a oxidy Mn je sorpce Cr na povrch oxidů. Dle studie Landrota a kol. (2012) se Cr na oxidy manganu váže převážně jako trojmocný, jako komplex vnitřní sféry, aniž by došlo k jeho oxidaci na Cr^{6+} . Na povrchu birnessitu tito autoři pozorovali také Cr^{6+} , který byl navázán jako komplex vnější sféry (Landrot a kol., 2012).



Obr. 6: a) Oxidace Cr^{3+} oxidy manganu za teploty 25°C a pH 4,5. b) Vztah mezi množstvím Mn^{2+} v roztoku a Cr^{3+} oxidovaného oxidy manganu (Feng a kol., 2007).

4.1.5 Sorpce a oxidace antimonu

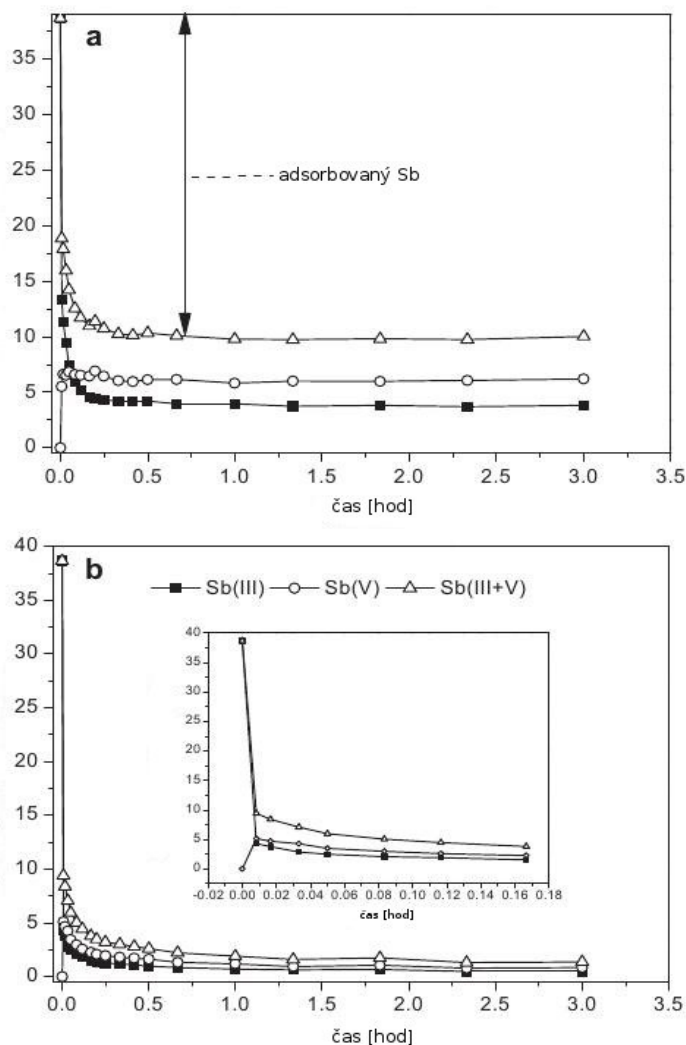
Wang a kol. (2012b) se zabývali vlivem teploty, pH a přítomností iontů křemičitanu, PO_4^{3-} , CO_3^{2-} a SO_4^{2-} na oxidaci a sorpci Sb. Syntetický manganit ($\gamma\text{-MnOOH}$) rychle oxiduje antimonitan na antimoničnan a uvolňuje ho do roztoku (Obr. 7).

U sorpce Sb bylo pozorováno ovlivnění teplotou a hodnotou pH roztoku. Sorpce byla méně efektivní za vyšších teplot. S rostoucím pH navíc klesala adsorpční kapacita manganitu. Přítomnost dalších iontů však výrazně neovlivnila sorpci Sb^{5+} .

Porovnání manganitu a ostatních sorbentů z hlediska sorpce Sb je uvedeno v tabulce 3 (Wang a kol., 2012b).

Tab. 3: Porovnání sorpční kapacity manganitu s ostatními sorbenty. Sorpční kapacity pro Sb jsou uvedeny v $\mu\text{mol/g}$ (Wang a kol., 2012b)

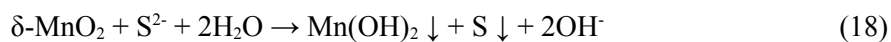
sorbent	Sb^{3+}	Sb^{5+}
Diatomit	289	
MnOOH	160	
FeOOH	45,0	
AlOOH	33,0	
Goethit	500 ± 65	
<i>Spirulina platensis</i>	1,23	0,90
Haro River sand		64,5
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		57,5
Huminové kyseliny		7,77
Manganit		784,5



Obr. 7: Koncentrace specií Sb v roztoku během reakce 38,7 μM roztoku Sb^{3+} se syntetickým manganitem: a) 200 mg/l manganitu, b) 600 mg/l manganitu (Wang a kol., 2012b).

4.1.6 Oxidace síry

Oxidy Mn vykazují také schopnost oxidovat S^{2-} . Produkty oxidace S^{2-} jsou SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} a elementární síra. Převažujícím produktem je S. Množství oxidovaného S^{2-} je závislé na množství oxidů manganu, aciditě prostředí, teplotě, průměrném oxidačním stavu Mn a struktuře minerálu. Schopnost oxidů manganu oxidovat S^{2-} je významně ovlivněna obsahem Mn^{3+} ve struktuře oxidu, kdy s rostoucím obsahem dostupného Mn^{3+} roste schopnost minerálu oxidovat S^{2-} . Oxidace pravděpodobně probíhá podle rovnice (\downarrow značí precipitaci):



(Qui a kol., 2011).

5 MATERIÁL A METODIKA

5.1 Materiál

Amorfní oxidy manganu (AOM) byly syntetizovány podle modifikovaného postupu, který se obvykle používá jako první krok při syntéze birnessitu (Ching a kol., 1997). Do 0,5 l roztoku KMnO_4 (0,4M) bylo přidáno 0,5 l roztoku glukózy (1,4M) (Della Puppa a kol., 2013). Výsledná směs byla promíchána a poté ponechána v klidu. Výsledkem reakce je červený koloidní roztok, který se po chvíli míchání přemění v hnědý gel (Ching a kol., 1997). Po vytvoření gelu byl roztok přefiltrován a promyt 2 l čisté vody za účelem odstranění zbytků reaktantů. Poté byl výsledný produkt sušen při pokojové teplotě. Úprava protokolu, podle které byl materiál syntetizován, vynechává poslední krok, tj. zahřívání při teplotě 400° C (Della Puppa a kol., 2013).

5.2 Metodika

5.2.1 Zjištění kyselé a bazické neutralizační kapacity

Pro předběžné zjištění průběhu reakce kyseliny a louhu s AOM byl proveden test kyselé a bazické neutralizační kapacity (acid/base neutralization capacity - ANC/BNC). Dva vzorky o hmotnosti 1 g byly naváženy do PE lahvíček a do každé bylo přidáno 9 ml deionizované vody. Do vzorku určeného pro zjištění ANC byla postupně přidávána 1 M a 14 M kyselina dusičná (HNO_3), do druhého vzorku, určeného pro zjištění BNC, byl přidáván 0,1 M, 1 M, 2 M a 5 M hydroxid sodný (NaOH). Mezi jednotlivými dávkami byly vzorky třepány přibližně 30 minut. Po každém přidání kyseliny nebo louhu byla zjištěna hodnota pH suspenze pomocí pH-metru Schott Handylab vybaveného pH elektrodou BlueLine 28 pH.

5.2.2 pH-statický test

Zjištění stability AOM bylo provedeno pomocí pH-statického loužicího testu dle evropského standardu CEN/TS 14997. Test probíhal po dobu 48 hodin za teploty $20 \pm 5^\circ \text{C}$ a byl proveden ve dvou replikách spolu se slepými vzorky.

Do PE lahvíček byl navážen 1 g (± 0.0005 g) AOM a doplněn deionizovanou vodou tak, aby výsledný poměr kapalina : roztok (liquid-to-solid, L/S) po přidání kyseliny nebo louhu byl přibližně 10/1. Rozsah testu byl zvolen s přihlédnutím k přirozeným pH půd od pH 3 do pH 8. Celkově byl tedy proveden na sedmi replikovaných vzorcích s materiálem (pH 3, 4, 5, 6, 7, 8 a přirozené pH) a na třech slepých vzorcích. Během prvních 4 hodin testu bylo v suspenzích dosaženo požadovaného pH a v průběhu dalších 44 hodin byla hodnota pH udržována pomocí titrace kyselinou dusičnou (14 M a 1 M HNO_3) nebo hydroxidem sodným (5 M, 2 M a 1 M). V průběhu testu byla hodnota pH kontrolována pH-metrem Schott Handylab 1 s elektrodou Schott BlueLine 28 pH. Do vzorků s přirozeným pH (v tabulkách značených jako N) nebyla přidána žádná kyselina ani louh. Vzorky byly v průběhu testu třepány.

Po 48 hodinách experimentu byly změřeny hodnoty Eh, pH a konduktivity na přístrojích Schott Handylab. Vzorky byly centrifugovány a přefiltrovány pomocí filtračního zařízení Sartorius s membránovými filtry Millipore o velikosti pórů 0.45 μm .

Na závěr byly vzorky usušeny a zváženy a byl zjištěn úbytek pevné fáze. Vzorky byly poté připraveny na analýzu kapalně a pevné fáze.

5.2.3 Analýza kapalně a pevné fáze

Kapalná fáze byla analyzována metodou plamenové absorpční spektrometrie (FAAS) za účelem stanovení koncentrací K, Na, Ca, Mg, Fe, Cr, Cu, Co, Ni, Cd a Zn. Vzorky byly před analýzou okyseleny kyselinou dusičnou a naředěny. Analýza byla provedena na přístroji Varian AA280FS za standardních analytických podmínek.

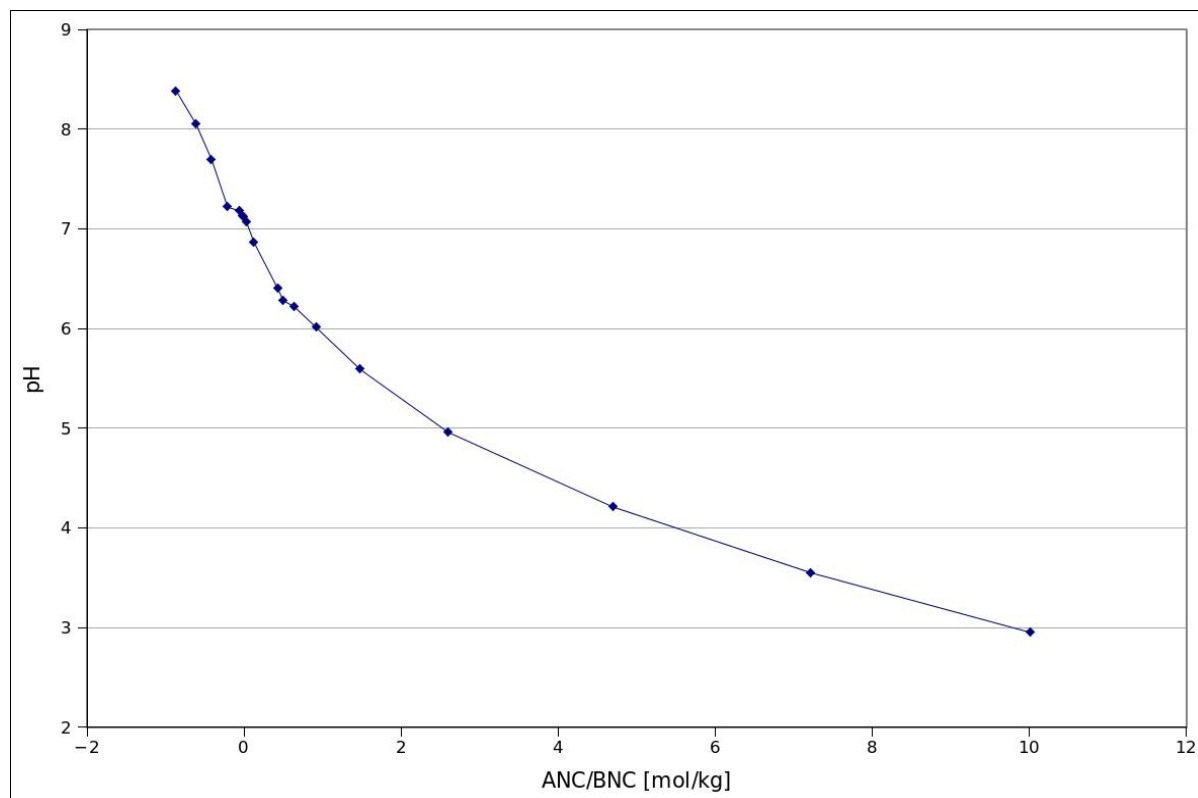
Vzorky pevné fáze byly usušeny při teplotě 50° C. Část vzorků určená pro rentgenovou difrakční analýzu (XRD) byla namleta na analytickou jemnost. XRD analýza byla provedena na přístroji PANalytical X'Pert Pro (40 kV, 30 mA, 2-80°2 θ , krok 0,02°, načítací čas na kroku 150 sec) a difraktogramy zpracovány pomocí programu PANalytical X'Pert HighScore (version 1.0d) s ICDD PDF-2 databází (ICDD, 2003).

Vzorky pevné fáze byly také analyzovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) TESCAN VEGA při 15 kV vybaveného energiově disperzním spektrometrem (EDS) značky Oxford Link X-Max 50.

6 VÝSLEDKY

6.1 Kyselá a bazická neutralizační kapacita

Po přidávání 1 M a 14 M kyseliny dusičné (HNO_3) a 0,1 M, 1 M, 2 M a 5 M hydroxidu sodného (NaOH) byla výpočtem zjištěna kyselá a bazická neutralizační kapacita znázorněná na obr. 8. Bylo zjištěno, že přirozené pH roztoku je 7,12. Nejnižší hodnoty pH (2,95) bylo dosaženo přidáním 715 μl koncentrované HNO_3 , nejvyšší hodnota pH (8,38) byla naměřena po přidání 172 μl 5 molárního NaOH .



Obr. 8: Graf kyselé a bazické neutralizační kapacity.

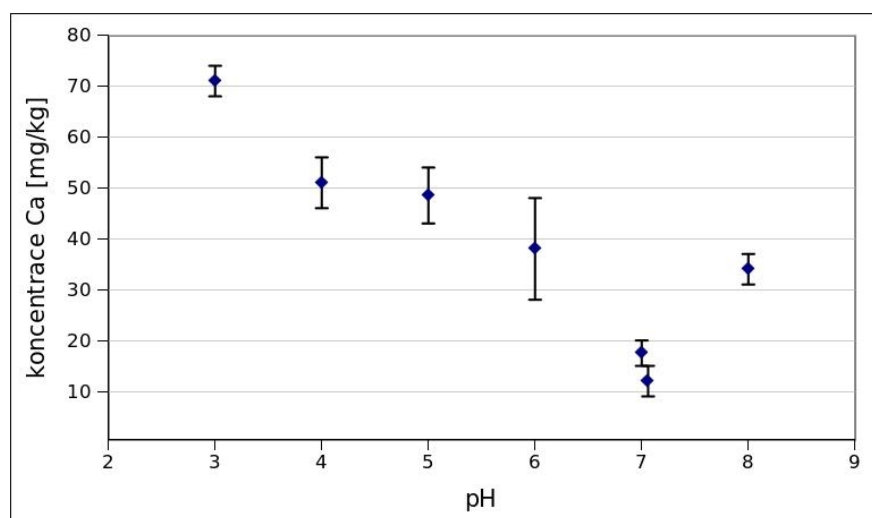
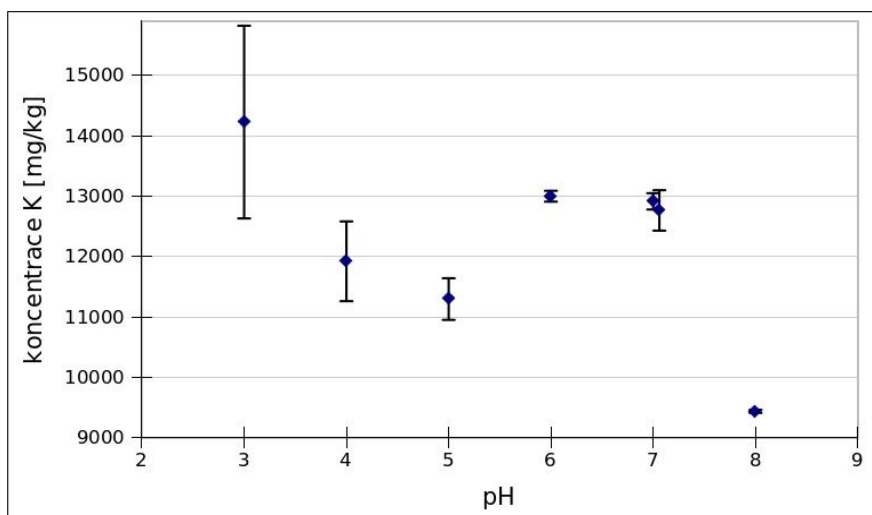
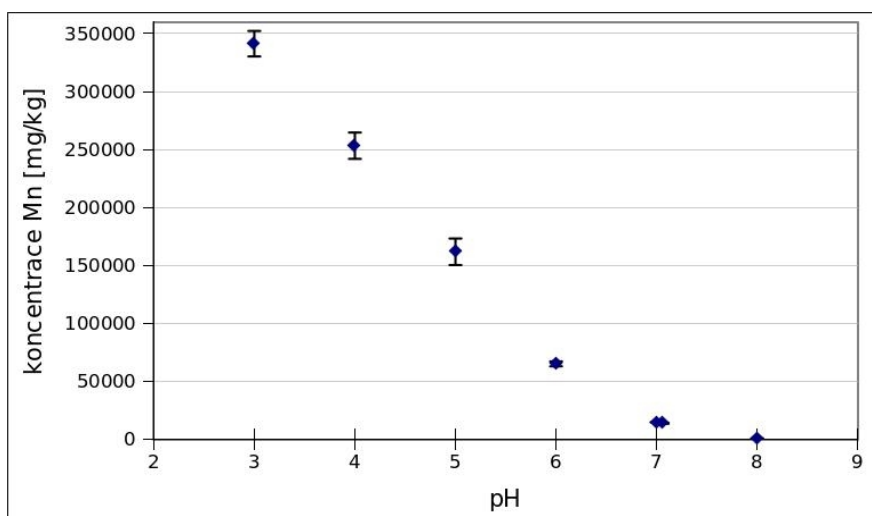
6.2 Koncentrace prvků ve výluhu

Výsledky analýzy kationtů jsou uvedeny v tabulce 4. Závislost koncentrace prvků na pH přepočítaná na navážku tak, jak je specifikováno v normě CEN/TS 14997, je znázorněna v grafech na obrázku č. 9.

V roztoku byly naměřeny nejvyšší koncentrace u Mn a K. Mangan vykazoval koncentrace v roztoku v řádu desítek tisíců mg/kg, s nejvyšší koncentrací 341 000 mg/kg při pH 3. Koncentrace K se pohybovaly v rozmezí od 9 000 do 15 000 mg/kg, 14 200 mg/kg při pH 3 a 12 900 mg/kg při pH 7. Dále byly v roztoku přítomné prvky Ca, Na, Fe a Mg v řádu jednotek mg/kg, ostatní prvky pak pouze ve stopových koncentracích či pod detekčním limitem.

Vyluhovatelnost prvků vykazovala zřejmou závislost na pH. Koncentrace u velké většiny prvků klesala s rostoucím pH v rozsahu od 3 do 7. Při vyšších pH, od 7 do 8, byl zaznamenán nárůst koncentrace Ca, Mg, Zn a Cu (Tab. 4). U manganu klesala koncentrace v celém pozorovaném rozsahu pH. Koncentrace draslíku v roztoku klesala s rostoucím pH od 3 do 5 s nárůstem pH, při pH 6 a 7 byla nejvyšší, při pH 8 klesla pod 10 000 mg/kg (Obr. 9).

Nejméně iontů Mn a K se uvolňovalo do roztoku při pH 8, u ostatních analyzovaných prvků při pH 7 nebo při přirozeném pH (7,06).



Obr. 9: Závislost koncentrace iontů v roztoku na pH.

Tab. 4: Průměrné (n=2) koncentrace prvků v roztoku \pm směrodatná odchylka. N = přirozené pH (7,06)

pH	K mg/l	Na mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Mn mg/l	Fe mg/l
N pH	1280 \pm 33,5	0,55 \pm 0,52	1,2 \pm 0,3	235 \pm 0,01	1400 \pm 40	0,5 \pm 0
8	944 \pm 2,5	0	3,4 \pm 0,3	0,62 \pm 0,34	90 \pm 5	2,9 \pm 2,1
7	1290 \pm 13,5	1,59 \pm 0,54	1,75 \pm 0,25	95 \pm 0,08	1480 \pm 15	0,5 \pm 0
6	1300 \pm 9	0,26 \pm 0,2	3,8 \pm 1	245 \pm 0,04	6520 \pm 210	0,5 \pm 0
5	1130 \pm 34,5	0,75 \pm 0,05	4,85 \pm 0,55	0,32 \pm 0,02	16200 \pm 1150	0,5 \pm 0
4	1190 \pm 66	0,79 \pm 0,13	5,1 \pm 0,5	0,36 \pm 0,04	25300 \pm 1140	0,5 \pm 0
3	1420 \pm 160	2,28 \pm 0,7	7,1 \pm 0,3	0,48 \pm 0,01	34100 \pm 1100	0,55 \pm 0,05

pH	Cr mg/l	Cu mg/l	Co mg/l	Ni mg/l	Cd mg/l	Zn mg/l
N pH	0,01 \pm 0	0,01 \pm 0	<0,01	<0,01	<0,01	0,01 \pm 0,01
8	0 \pm 0,04	0,02 \pm 0	<0,01	<0,01	<0,01	0,35 \pm 0,33
7	0,01 \pm 0	0,01 \pm 0	<0,01	<0,01	<0,01	0,02 \pm 0,01
6	0,01 \pm 0	0,01 \pm 0	<0,01	<0,01	<0,01	0,01 \pm 0
5	0,01 \pm 0	0,01 \pm 0	<0,01	<0,01	<0,01	0,01 \pm 0
4	0,01 \pm 0	0,01 \pm 0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,07 \pm 0,01
3	0,01 \pm 0	0,03 \pm 0	<0,01	<0,01	<0,01	0,1 \pm 0,1

6.3 Výsledky analýzy pevné fáze

6.3.1 Úbytek hmotnosti

Ze zjištěného úbytku hmotnosti pevné složky je také patrná závislost na pH. Materiál je za neutrálních a slabě alkalických podmínek relativně stabilní. Při pH 7 došlo k úbytku o 17,45 % pevného materiálu, při pH 8 se rozpustilo pouze 11,15 %. Významný úbytek hmotnosti však byl zaznamenán při nižších pH, při pH 3 byl naměřen úbytek dokonce o 98,4 % (Tab. 5).

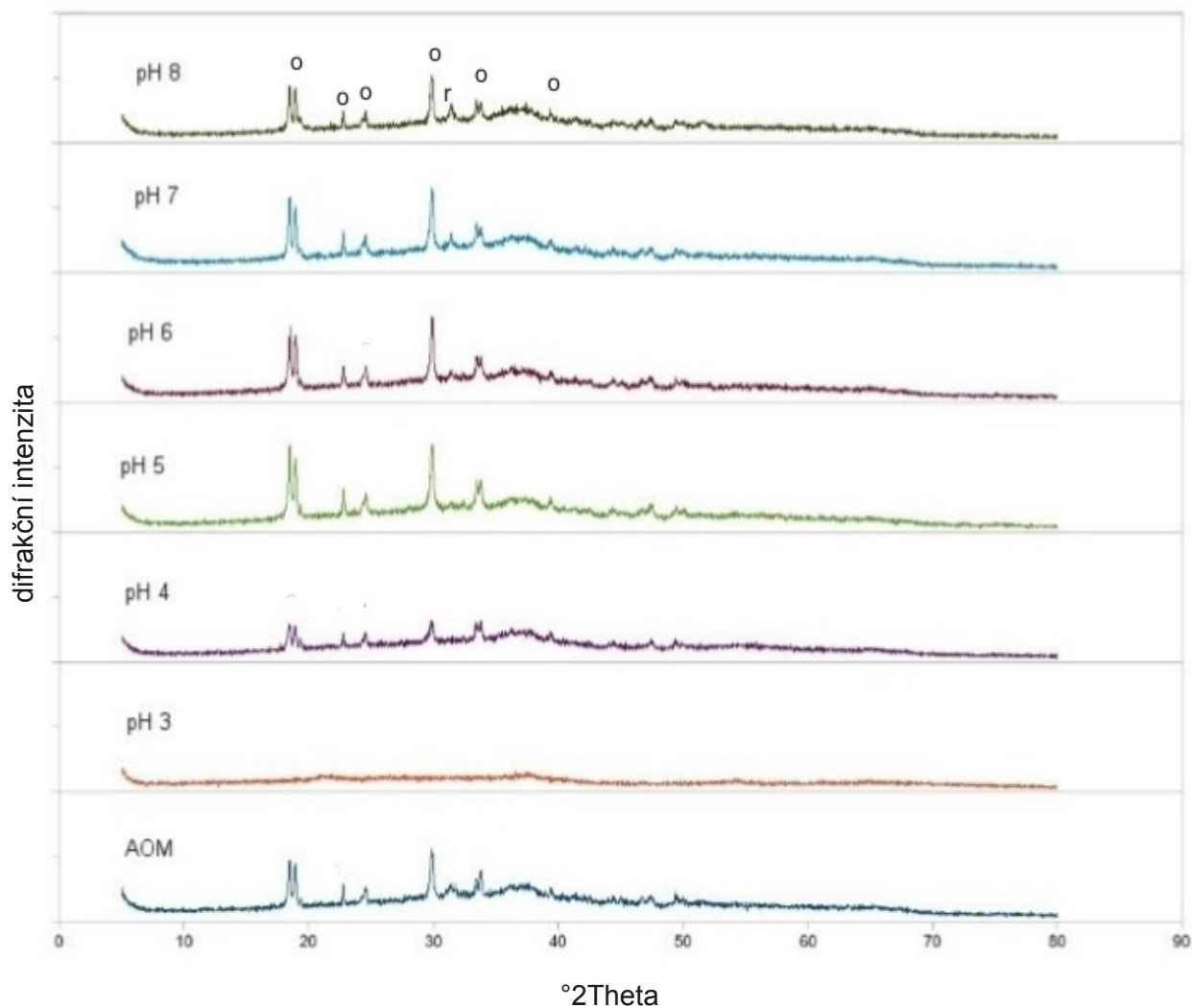
Tab. 5: Úbytek hmotnosti (v %) v závislosti na pH

pH	průměr	směrodatná odchylka
pH 3	98.4	0.75
pH 4	71.9	0.25
pH 5	49.9	2.15
pH 6	30.2	1.25
pH 7	17.5	3.55
N pH	20.6	0.95
pH 8	11.2	0.05

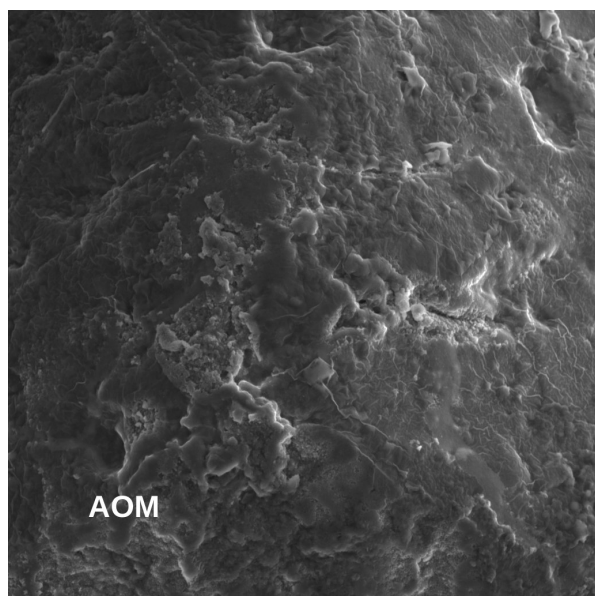
6.3.2 Výsledky RTG analýzy a SEM

Primární materiál použitý pro experiment vykazuje převážně amorfní charakter se zastoupením hydratovaného oxalátu manganatého ($C_2MnO_4 \cdot 2H_2O$, PDF karta 025-0544), který je pravděpodobně reziduem ze syntézy. Při pH 3 došlo pouze k úbytku hmoty, XRD však ukazuje, že vzorek je tvořen amorfní fází. Z analýzy vzorků loužených při pH 4 až 8 jsou na záznamu dvě výrazné difrakce. První peak při $18,5^\circ 2\theta$ opět odpovídá hydratovanému oxalátu manganatému. Pravděpodobně se jedná o zbytek po syntéze AOM z glukózy, který je nerozpustný v těchto podmínkách. Druhá významná difrakce při $31,36^\circ 2\theta$, odpovídá novotvořené fázi rodochrozipu ($MnCO_3$, PDF karta 044-1472). Na obrázku 10 jsou uvedeny difraktogramy analyzovaných pevných vzorků.

Při pozorování v elektronovém mikroskopu je zřetelné, že pevný materiál loužený při pH 3 nemá na svém povrchu žádné novotvořené fáze (Obr. 11). Na ostatních snímcích pak je zřetelně vidět rodochrozit v podobě agregátů vysrážených na povrchu AOM. Oxalát s obsahem Mn na snímcích vytváří kulovité útvary (Obr.11).

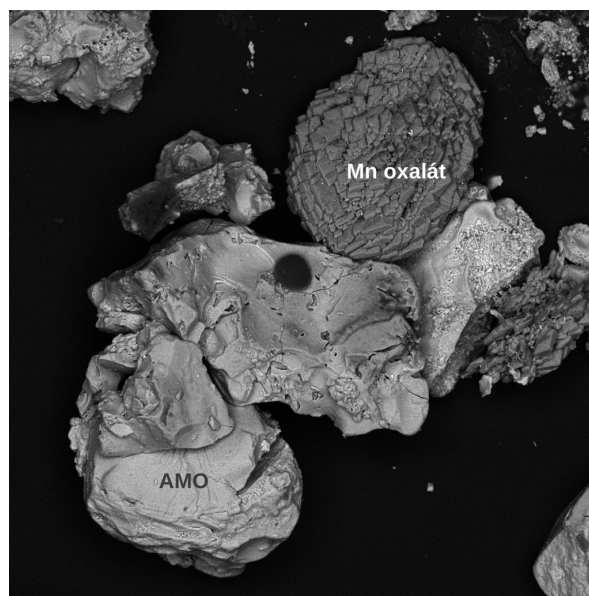


Obr. 10: Výsledky rentgenové difrakce původního AOM a stejné fáze po pH-statickém loužicím testu.



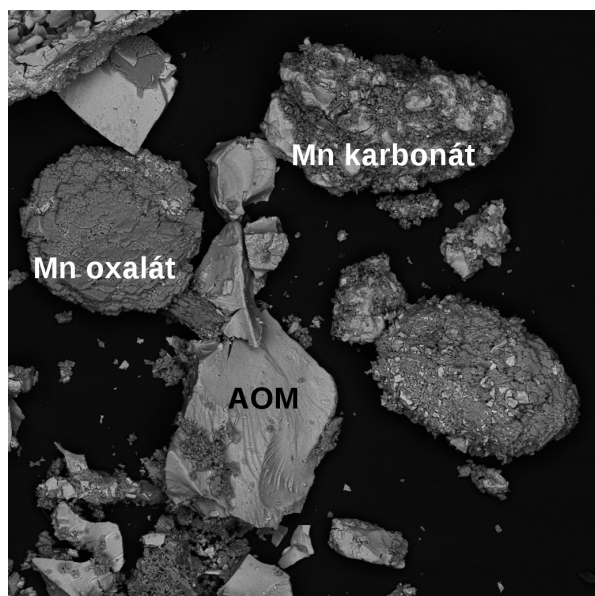
pH 3

20 μm



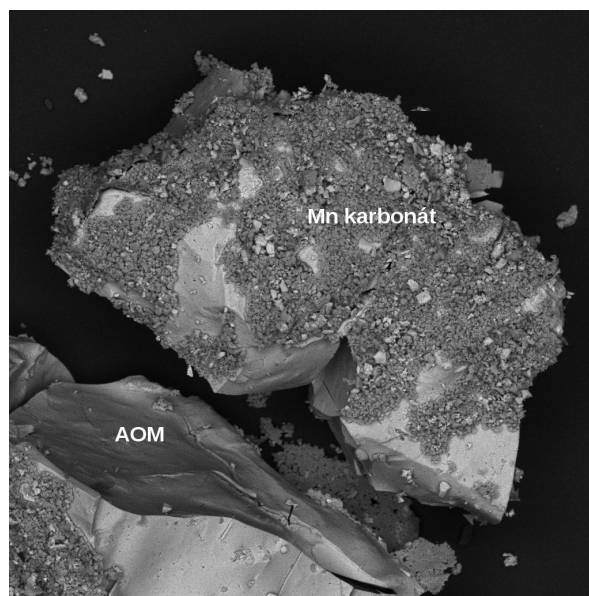
pH 4

100 μm



pH 5

100 μm



pH 7

100 μm

Obr. 11: SEM fotografie AOM ve zpětně odražených elektronech po loužícím testu.

7 DISKUZE

Z výsledků analýzy roztoku a z váhového rozdílu je patrná silná závislost stability AOM na pH. Nejnižší váhový úbytek pak byl zaznamenán v neutrálních a slabě alkalických podmínkách. Na povrchu AOM se při pH 4 a vyšším vysrážely agregáty rodochrozitu, zatímco při pH 3 nebyly pozorovány žádné alterační produkty. Vysrážení karbonátů by mohlo snižovat schopnost AOM sorbovat kovy a polokovy.

Tato pozorování jsou v souladu s výsledky studií Ettlera a kol. (2013) a Knytl (2013), kteří se zabývali dlouhodobou stabilitou stejného AOM v kontrastních půdách. Podle koncentrací rozpuštěného Mn v půdní pórové vodě a podle ztráty hmotnosti AOM pozorovali průběh rozpouštění AOM. Sáčky s AOM byly po dobu 90 dnů uloženy v půdách s hodnotami pH 4,2; 5,4 a 7,3. Knytl (2013) ve své diplomové práci popisuje výraznou závislost ztráty hmotnosti AOM na pH v průběhu prvních 15 dnů. Koncentrace Mn v půdní pórové vodě byla nejvyšší v lesní půdě s nejnižším pH (pH 4,2), menší koncentrace byla naměřena v mírně kyselé zemědělské půdě o pH 5,4, nejméně Mn v půdní vodě pak bylo v zemědělské půdě o pH 7,3. Na povrchu AOM uložených v půdě o pH 4,2 se po 45 dnech vysrážel rodochrozit, při pH 5,4 a 7,3 se vysrážel rodochrozit ve velkém množství a minoritně byly zastoupeny minerály kutnohorit ($\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$) a scacchit (MnCl_2) (Ettler a kol., 2013; Knytl, 2013). Výsledky jsou tedy v souladu se zjištěními prezentovanými v této práci, kdy karbonát Mn začíná vznikat jako sekundární alterační produkt již při pH > 4.

Naše výsledky ukazují, že při vyluhování AOM v čisté vodě došlo dle hmotnostního rozdílu k rozpouštění 20,6 % materiálu po 48 hodinách interakce, což je více, než naměřili Della Puppa a kol. (2013). Ti zjistili po 200 hodinách vyluhování ve stejném L/S poměru (10/1) úbytek hmoty pouze o 0,24%. Shodně s naším pozorováním se však pH při loužení AOM v čisté vodě pohybovalo blízko 7 (Della Puppa a kol., 2013). Knytl (2013) ve své práci (viz výše) pozoroval největší úbytek hmotnosti (18%) v půdě s nejnižším pH (4,2), nejmenší úbytek (10%) byl naměřen v půdě s nejvyšším pH (7,3). Úbytek hmotnosti se ustálil po 45 dnech experimentu, od 60. dne se začal úbytek hmotnosti snižovat.

Z měření koncentrace iontů Mn v roztoku je také patrná závislost na pH, shodně s prací Knytl (2013), který v půdním roztoku naměřil koncentrace Mn od 19 - 130 mg/l u půdy s nejnižší hodnotou pH, v druhé půdě (pH 5,4) se koncentrace Mn pohybovaly od 10 do 53 mg/l. V půdě s nejvyšším pH (7,3) pak byly naměřeny koncentrace pod 0,1 mg/l (Knytl, 2013).

Vzhledem k masivnímu uvolňování iontů Mn při rozpouštění AOM bude v budoucnu nutné provést další studie zabývající se vlivem těchto iontů na půdní organismy nebo rostliny. Bylo například prokázáno, že zvýšená koncentrace Mn^{2+} v půdě může být pro rostliny toxická. Dochází k omezení růstu rostlin a objevují se symptomy jako např. chloróza listů nebo nekrotická ložiska na listech, a to zejména v kyselých půdách (Millaleo a kol. 2010). Oproti tomu Della Puppa a kol. (2013) testovali vliv rozpouštění AOM na aktivitu mikroorganismů a žádné výrazné efekty nebyly zjištěny. Autoři se tedy domnívají, že Mn uvolňovaný při rozpouštění AOM není toxický pro mikroorganismy (Della Puppa a kol., 2013).

Vzhledem k sorpčním schopnostem a stabilitě AOM by tento materiál mohl být potenciálně využit k remediaci půd kontaminovaných kovy a polokovy, tato studie však ukazuje, že materiál je vhodný pouze pro půdy, které jsou neutrální nebo jen slabě kyselé. Naopak AOM není vůbec vhodný pro použití v kyselých půdách, jako jsou např. lesní půdy, kde by mohlo dojít k jejich masivnímu rozpouštění. Vzhledem k tomu, že o tomto tématu zatím bylo publikováno jen málo studií, je třeba provést další laboratorní a *in situ* experimenty, které detailně popíší stabilitu AOM a efektivitu sorpce na AOM v různých půdách, včetně porovnání s dalšími přísadami, které lze pro remediaci kontaminovaných půd použít.

8 ZÁVĚR

Oxidy manganu vykazují dobré sorpční schopnosti pro kovy a polokovy, a proto by potenciálně mohly být využity pro chemickou stabilizaci kontaminovaných půd.

Stabilita amorfního oxidu Mn (AOM) byla v této práci testována pomocí pH-statického loužícího testu. Pro analýzu roztoků byla použita atomová absorpční spektrometrie, pevná fáze byla analyzována pomocí rentgenové difrakce a skenovací elektronové mikroskopie. Výsledky ukazují, že stabilita AOM je silně závislá na pH. Za nízkých pH jsou málo stabilní (98% rozpuštěno) a s rostoucím pH stoupá jejich stabilita (při pH 8 bylo rozpuštěno 11,2 %). Během loužícího testu se při $\text{pH} > 4$ na povrchu AOM vysrážel karbonát Mn, který by navíc mohl ovlivňovat sorpční schopnosti AOM. Vzhledem ke své stabilitě by se AOM mohl využívat pro chemickou stabilizaci nejlépe pro neutrální půdy nebo jen slabě kyselé půdy.

9 POUŽITÁ LITERATURA

- An, B., Zhao, D., 2012. Immobilization of As(III) in soil and groundwater using a new class of polysaccharide stabilized Fe–Mn oxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212: 332–341
- Allen, B. L., Hajek, B. F., 1989. Mineral Occurrence. In: Dixon, J. B., Weed, S. B. (ed.). *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, 439-461
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., Nichols, M. C., 1997. Eds., *Handbook of Mineralogy, Volume III*, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA. <http://www.handbookofmineralogy.org/>
- Bes C., Mench M., 2008. Remediation of copper-contaminated topsoils from a wood treatment facility using in situ stabilization. *Environmental Pollution*, 156(3): 1128–1138
- CEN/TS 14997, Characterization of Waste—Leaching Behaviour Tests—Influence of pH on Leaching with Continuous pH-Control, CEN, Brussels, Belgium, (2006).
- Coelho, F. dos S., Ardisson, J. D., Moura, F. C. C., Lago, R. M., Murad, E., Fabris, J. D., 2008. Potential application of highly reactive Fe(0)/Fe₃O₄ composites for the reduction of Cr(VI) environmental contaminants. *Chemosphere*, 71(1): 90–96
- Dai, R., Liu, J., Yu, Ch., Sun, R., Lan, Y., Mao, J. D., 2009. A comparative study of oxidation of Cr(III) in aqueous ions, complex ions and insoluble compounds by manganese-bearing mineral (birnessite). *Chemosphere*, 76(4): 536–54
- databáze ICDD, PDF-2 Database, Release 2002, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, USA.
- Della Puppa, L., Komárek, M., Bordas, F., Bollinger, J.-C., Joussein, E., 2013. Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 399: 99–106
- Ettler, V., Knytl, V., Komárek, M., Della Puppa, L., Bordas, F., Mihaljevič, M., Klementová, M., Šebek, O., 2013. Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils: implications for its applications in chemical stabilization of polluted soil environments. *Geoderma* (předloženo)
- Feng, X. H., Zhai, L. M., Tan, W. F., Liu, F., He, J. Z., 2007. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. *Environmental Pollution*, 147(2): 366-373

- Filip J., Yngard Ria A., Šišková K., Marušák Z., Ettler V., Sajdl P., Sharma V. K. a Zbořil R., 2011. Mechanisms and Efficiency of the Simultaneous Removal of Metals and Cyanides by Using Ferrate(VI): Crucial Roles of Nanocrystalline Iron(III) Oxyhydroxides and Metal Carbonates. *Chemistry - A European Journal*, 17(36): 10097 – 10105
- Frenzel, G., 1980. The Manganese Ore Minerals. In: Varentsov, I. M., Grassely, GY. (ed.). *Geology and Geochemistry of Manganese, Volume I*, Akadémiai Kiadó, Budapest
- Hettiarachchi, G. M., Pierzynski, G. M., Ransom, M. D., 2000. In Situ Stabilization of Soil Lead Using Phosphorus and Manganese Oxide. *Environmental Science and Technology*, 34(21): 4614-4619
- Ching, S., Petrovay, D. J., Jorgensen, M. L., 1997. Sol-Gel Synthesis of Layered Birnessite-Type Manganese Oxides. *Inorganic Chemistry*, 36(5): 883-890
- Jones, L. C., Lafferty, B. J., Sparks, D. L., 2012. Additive and Competitive Effects of Bacteria and Mn Oxides on Arsenite Oxidation Kinetics. *Environmental Science and Technology*, 46(12): 6548–6555
- Karathanasis, A.D. 2006. Soil mineralogy. In: *Land Use and Land Cover, from Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*. EOLSS Publishers, Oxford, United Kingdom.
- Knytl, V., 2013. *Stabilita a efektivita nového sorbentu na bázi oxidu Mn v kontrastních půdách*. Diplomová práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK, Praha, 55 str.
- Lafferty, B. J., Ginder-Vogel, M., Sparks, D. L., 2010a. Arsenite Oxidation by a Poorly Crystalline Manganese-Oxide 1. Stirred-Flow Experiments. *Environmental Science and Technology*, 44(22): 8460–8466
- Lafferty, B. J., Ginder-Vogel, M., Zhu, M., Livi, K. J. T., Sparks, D. L., 2010b. Crystalline Manganese-Oxide. 2. Results from X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction. *Environmental Science and Technology*, 44(22): 8467–8472
- Landrot, G., Ginder-Vogel, M., Livi, K., Fitts, J. P., Sparks, D. L., 2012. Chromium(III) Oxidation by Three Poorly Crystalline Manganese(IV) Oxides. 2. Solid Phase Analyses. *Environmental Science and Technology*, 46(21): 11601–11609
- Matějů, V., 2006. *Kompéndium sanačních technologií*. Vodní zdroje Ekomonitor, Chrudim, 280 str.
- McKenzie, R. M., 1989. Manganese Oxides and Hydroxides. In: Dixon, J. B., Weed, S. B. (ed.). *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, str. 439-461
- Millaleo, R., Reyes, D. M., Ivanov, A. G., Mora, M. L. a Alberdi, M., 2010. Manganese as essential and toxic element for plants transport, accumulation and resistance mechanisms. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 10(4): 470-481

O' Reilly, S. E., Hochella, M. F., Jr, 2003. Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(23): 4471– 4487

Post, J. E., 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *PNAS*, 96(7): 3447-3454

Schwertmann, Taylor, 1977. Iron oxides. In: Dixon, J. B., Weed, S. B. (ed.). *Minerals in Soil Environments*, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, str. 439-461

Qiu, G., Li, Q., Yu, Y., eng, X., Tan, W., Liu, F., 2011. Oxidation behavior and kinetics of sulfide by synthesized manganese oxide minerals. *Journal of Soils and Sediments*, 11(8):1323–1333

Villalobos, M., Bargar, J., Sposito, G., 2005. Mechanisms of Pb(II) Sorption on a Biogenic Manganese Oxide. *Environmental Science and Technology*, 39(2): 569-576

Wang, Y., Feng, X., Villalobos, M., Tan, W., Liu, F., 2012a. Sorption behavior of heavy metals on birnessite: Relationship with its Mn average oxidation state and implications for types of sorption sites. *Chemical Geology*, 292-293: 25–34

Wang, X. , He, M., Lin, Ch., Gao, Y., Zheng, L., 2012b. Antimony(III) oxidation and antimony(V) adsorption reactions on synthetic manganite. *Chemie der Erde*, 72(4): 41–47

www.mineral.cz (navštíveno 15. 6. 2013)

Ying, S. C., Kocar, B. D., Fendorf, S., 2012. Oxidation and competitive retention of arsenic between iron- and manganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 96:294–303

Zaman, M. I., Mustafa, S., Khan, S., Xing, B., 2009. Effect of phosphate complexation on Cd²⁺ sorption by manganese dioxide (β -MnO₂). *Journal of Colloid and Interface Science*, 330(1): 9–19

Zhang, G., Qu, J., Liu, H., Liu, R., Wu, R., 2007. Preparation and evaluation of a novel Fe–Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal. *Water Research*, 41(9): 1921–1928

Zhao, W., Feng, X., Tan, W., Liu, F., Ding, S., 2009. Relation of lead adsorption on birnessites with different average oxidation states of manganese and release of Mn²⁺/H⁺/K⁺. *Journal of Environmental Sciences*, 21(4): 520–526